

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2000 年 12 月 7 日 (07.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 00/74154 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01L 43/08, G11C 11/15

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/03452

(22) 国際出願日: 2000 年 5 月 29 日 (29.05.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願平11/149878 1999 年 5 月 28 日 (28.05.1999) JP  
特願平11/285555 1999 年 10 月 6 日 (06.10.1999) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電  
器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUS-  
TRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市  
大字門真1006番地 Osaka (JP).

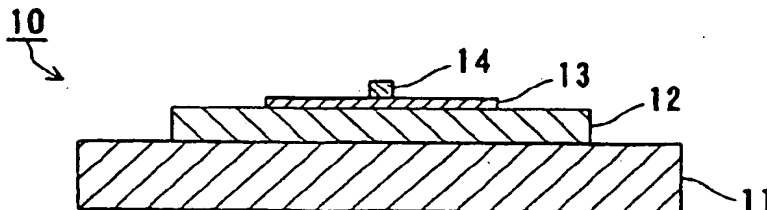
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平本雅祥 (HI-  
RAMOTO, Masayoshi) [JP/JP]; 〒630-0243 奈良県生駒  
市俣口町1863-2 Nara (JP). 松川 望 (MATSUKAWA,Nozomu) [JP/JP]; 〒639-1123 奈良県大和郡山市筒井町  
376 Nara (JP). 榊間 博 (SAKAKIMA, Hiroshi) [JP/JP];  
〒610-0352 京都府京田辺市花住坂20-19 Kyoto (JP). 足  
立秀明 (ADACHI, Hideaki) [JP/JP]; 〒573-0171 大阪府  
枚方市北山1丁目52-4 Osaka (JP). 小田川明弘 (ODA-  
GAWA, Akihiro) [JP/JP]; 〒631-0032 奈良県奈良市あ  
やめ池北3-10-7-404 Nara (JP).(74) 代理人: 池内寛幸, 外 (IKEUCHI, Hiroyuki et al.); 〒  
530-0047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号 梅  
田プラザビル401号室 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).添付公開書類:  
— 国際調査報告書2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。(54) Title: MAGNETORESISTANT DEVICE, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, AND MAGNETIC COMPO-  
NENT

(54) 発明の名称: 磁気抵抗素子およびその製造方法ならびに磁気部品

(57) Abstract: A magnetoresistant device comprises a high-resistance layer (13) and first and second magnetic layers (12, 14) sandwiching the high-resistance layer (13). The high-resistance layer (13) is a barrier for allowing a tunnel current to flow between the first and second magnetic layer (12, 14) and contains at least on element  $L_{ONC}$  selected from among oxygen, nitrogen, and carbon. At least one layer (A)selected from among the first and second magnetic layers (12, 14) contains at least on metal element M selected from among Fe, Ni, and Co and an element  $R_{CP}$  different from the metal element M. The element  $R_{CP}$  is easily bonded to the element  $L_{ONC}$  in terms of energy compared to the metal element M. Thus, a novel magnetoresistant device having a low junction resistance and a high MR.

[続葉有]



---

(57) 要約:

高抵抗層 (13) と、高抵抗層 (13) を挟むように配置された第1の磁性層 (12) と第2の磁性層 (14) とを備え、高抵抗層 (13) は、第1の磁性層 (12) と第2の磁性層 (14) との間にトンネル電子を流す障壁であり、かつ、酸素、窒素および炭素から選ばれる少なくとも1つの元素  $L_{ONC}$  を含み、第1の磁性層 (12) および第2の磁性層 (14) から選ばれる少なくとも1つの層Aが、Fe、NiおよびCoから選ばれる少なくとも1つの金属元素Mと金属元素Mとは異なる元素  $R_{CP}$  とを含み、元素  $R_{CP}$  は、金属元素Mと比較して元素  $L_{ONC}$  とエネルギー的に結合しやすい元素である。この構成によって、接合抵抗が低くMRが高い新たな磁気抵抗素子が得られる。

## 明 細 書

## 磁気抵抗素子およびその製造方法ならびに磁気部品

## 技術分野

本発明は、磁気抵抗素子およびその製造方法ならびに磁気部品に関する。

## 背景技術

TMR (Tunnel Magnetic Resistance) 素子は、2つの強磁性層の間にごく薄い絶縁層を挿入した素子であり、絶縁層を流れるトンネル電流が各金属元素Mの磁化相対角度によって変化することを用いた素子である。

上記強磁性層に、Feや、FeCo等のスピン分極率の高い強金属元素Mを用いた場合、理論的には35%以上の高い磁気抵抗変化が予想されていた(M. Jullier, Phys. Lett. 54A (1975) 225)。しかし、これまで高いMR (Magnetoresistance) は実現されなかった。

近年、宮崎等が、絶縁層であるアルミナをAlの大気中自然酸化により作製し、高いMR変化率を得たという報告を行った(T. Miyazaki and N. Tezuka, J. Magn. Magn. Mater. 139 (1995) L231)。そして、この報告等が契機となって、TMRの材料およびTMR素子の開発が活発に行われ始めた。

近年報告された、高いMRを示す絶縁層の作製方法は、2つの方法に大別される。1つの方法は、強磁性層上に形成したAl膜を大気中、あるいは純酸素中で酸化させる自然酸化法である。(柘植他、日本応用磁気学会第103会研究会資料、P119 (1998))。もう1つの方

法は、強磁性層上に形成したAl膜を、酸素プラズマ中でプラズマ酸化するプラズマ酸化法である（J. S. Moodera et. al. Phys. Rev. Lett., 74, 3273 (1995)）。

これらのTMR素子は、高いMRを得るために、Al膜を形成する下部強磁性層として高スピン分極率を示すFeやCoFeといった遷移金属を使用している。

TMR素子を流れる電流は、絶縁層を介したトンネル電流が主体であるため、本質的に素子抵抗が高くなる。このため、TMR素子を再生ヘッドやMRAMとして応用する場合、熱雑音によるS/N比の低下や、  
10 高速応答時における読み出し回路の限界周波数が低くなるという課題がある。

素子抵抗を下げる方法として、アルミナ絶縁層の膜厚を薄くすることが考えられる。しかし、従来のAl膜の酸化プロセスでは、Al膜が薄い場合にはAl膜を超えて、下部の強磁性層まで酸化してしまいやすい  
15 という問題があった。その結果、たとえば過剰な酸化反応によって反強磁性体である $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ などがAl酸化膜との界面に形成されたとき、トンネル電子がこれらの反強磁性酸化物との相互作用によって外部磁界により磁化方向の情報を失うという課題があった。

一方、Al膜を完全に酸化せずにAl膜の一部を残存させると、残存したAl膜を経由するトンネル電子のスピンメモリが失われてMRが低下するという課題があった。

また、従来のTMR素子では、大きなバイアスをかけた場合にマグノンの発生などによってMR変化率が大きく低下するという課題があった。

25 また、従来のMR素子は十分な熱安定性をもっておらず、たとえばMRAMとして用いる場合に、CMOSのポストアニール（約250～4

00℃)、MRヘッド作製時の加熱工程(約250℃)、あるいは使用時において、MR特性の低下といった熱劣化が生じるという課題があった。

## 5 発明の開示

上記の課題に鑑み、本発明は、接合抵抗が低くMRが高い新たな磁気抵抗素子、およびその製造方法、ならびに磁気部品を提供することを目的とする。

上記目的を達成するため、本発明の磁気抵抗素子は、高抵抗層と、上記高抵抗層を挟むように配置された第1の磁性層と第2の磁性層とを備え、上記高抵抗層は、上記第1の磁性層と上記第2の磁性層との間にトンネル電子を流す障壁であり、かつ、酸素、窒素および炭素から選ばれる少なくとも1つの元素 $L_{ONC}$ を含み、上記第1の磁性層および上記第2の磁性層から選ばれる少なくとも1つの層Aが、Fe、NiおよびCoから選ばれる少なくとも1つの金属元素Mと上記金属元素Mとは異なる元素 $R_{CP}$ とを含み、上記元素 $R_{CP}$ は、上記金属元素Mと比較して上記元素 $L_{ONC}$ とエネルギー的に結合しやすい元素であることを特徴とする。上記本発明の磁気抵抗素子では、層Aに含まれる元素 $R_{CP}$ が、高抵抗層から拡散してくる元素 $L_{ONC}$ と選択的に結合し、化合物を形成する。このため、本発明の磁気抵抗素子では、金属元素Mが酸化、窒化または炭化されることを抑制でき、スピン反転の原因となる局在スピンの発生を防止する。さらに、層A中の元素 $R_{CP}$ が元素 $L_{ONC}$ と結合して化合物状態になると、それ自体が高抵抗層の一部として機能する。また、元素 $R_{CP}$ と元素 $L_{ONC}$ との化合物は、磁性層と比較して、本質的に酸素イオンや窒素イオンの拡散速度が遅いために、過剰酸素や過剰窒素の拡散を抑制する層として働く。したがって、本発明の磁気抵抗素子で

は、素子抵抗の増加の原因となる必要以上に厚い高抵抗層が形成されるのを妨げる。このため、本発明の磁気抵抗素子によれば、接合抵抗が低くMRが高い素子が得られる。

本発明の磁気抵抗素子では、上記層Aが、上記元素 $R_{CP}$ を上記高抵抗層側で高濃度になるように含むことが好ましい。金属元素Mからなる金属に元素 $R_{CP}$ が固溶している場合、一般的に、金属元素Mからなる金属単体よりもスピン分極率が低下することになる。しかし、層Aが、高抵抗層側で元素 $R_{CP}$ を高濃度を含むことによって、元素 $R_{CP}$ が化合物状態となって元素 $R_{CP}$ と金属元素Mとが相分離する。その結果、磁気抵抗変化率に最も大きな影響を与える高抵抗層近傍で高いスピン分極率が得られる。高抵抗層から離れるにしたがって元素 $R_{CP}$ の濃度を低くすることによって、スピン分極率を高くすることができる。なお、層Aは、高抵抗層側から、元素 $R_{CP}$ 含有Fe層/Fe層というような2層構造を有する層であってもよい。同様に、層Aは、高抵抗層側から、元素 $R_{CP}$ 含有FeCo層/FeCo層というような構成であってもよい。

本発明の磁気抵抗素子では、上記元素 $R_{CP}$ が、Si、Ge、Al、Ga、Cr、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Hf、MgおよびCaから選ばれる少なくとも1つの元素であることが好ましい。これらの元素は、酸化物生成自由エネルギーが金属元素Mに比べて負に大きく、高抵抗層から拡散してくる酸素イオンまたは窒素イオンを選択的に捕まえる。この中でも、Si、Al、Cr、およびTiは、金属元素中での拡散定数が特に大きい。このため、これらの4元素は、高抵抗層形成時に生じる酸素イオンまたは窒素イオンによる化学ポテンシャルの勾配をドライビングフォースとして、高抵抗層側に向かって高濃度になるように拡散する。したがって、上記4元素を用いると、元素 $R_{CP}$ の好ましい濃度

勾配を容易に形成できる。この元素の自己拡散は、高抵抗層形成時の反応温度が高いほど顕著に現れる傾向がある。

本発明の磁気抵抗素子では、上記層Aが、FeとSiとAlとからなることが好ましい。上記構成によれば、素子抵抗をさらに低下させることができる。また、上記構成によれば、磁気抵抗変化率が向上するとともに、層Aの軟磁気特性が向上するため、低磁界で、高いMRが得られる。

本発明の磁気抵抗素子では、上記層Aの上記高抵抗層近傍において、上記元素 $R_{CP}$ が、上記元素 $L_{ONC}$ と化合物を形成していることが好ましい。上記構成によれば、金属元素Mとの相分離によって高抵抗層近傍のスピン分極率が増大するため、磁気抵抗変化率が特に大きい磁気抵抗素子が得られる。

本発明の磁気抵抗素子では、上記第2の磁性層は上記高抵抗層を形成したのちに形成され、上記高抵抗層のうち上記第2の磁性層と接する部分がアルミニウム酸化物を主成分とすることが好ましい。アルミニウム酸化物は、他の酸化物と比較して、酸素イオンおよび窒素イオンの拡散定数が低い。したがって、上記構成によれば、高抵抗層を形成する際に、高抵抗層を通して拡散するこれらのイオンを効果的に抑制できる。この結果、高抵抗層を通して拡散してくる酸素イオンおよび窒素イオンを元素 $R_{CP}$ が捕獲する確率が上昇するため、スピン反転の原因となる金属元素Mの酸化および窒化を抑制できる。また、上記構成によれば、高抵抗層の膜厚が制御しやすくなる。さらに、上記構成では、上記第1の磁性層が正、上記第2の磁性層が負となるように電流を流すことが好ましい。この構成によれば、電流印加時の酸素イオンの拡散を抑制できるため、素子寿命を長くできる。

本発明の磁気抵抗素子では、上記高抵抗層の少なくとも一部は、上記

金属元素Mと上記元素 $R_{CP}$ とを含む膜を形成したのち、上記膜の表面を上記元素 $L_{ONC}$ と反応させることによって形成されることが好ましい。上記構成によれば、第1の磁性層内の元素 $R_{CP}$ と高抵抗層とが熱的に安定な関係を形成するために、高温での素子の信頼性が向上する。さらにこの場合には、上記第1の磁性層が負、上記第2の磁性層が正となるように電流を流すことが好ましい。この構成によれば、この構成によれば、電流印加時の酸素イオンの拡散を抑制できるため、素子寿命を長くできる。

また、本発明の磁気抵抗素子の製造方法は、

10 (a) 基板上に配置された第1の磁性層と、上記第1の磁性層上に配置され酸素、窒素および炭素から選ばれる少なくとも1つの元素 $L_{ONC}$ を含む高抵抗層とを形成し、

(b) 上記高抵抗層上に第2の磁性層を形成することを含み、

上記第1の磁性層は、Fe、NiおよびCoから選ばれる少なくとも  
15 1つの金属元素Mと上記金属元素Mとは異なる元素 $R_{CP}$ とを含み、上記元素 $R_{CP}$ は、上記金属元素Mと比較して上記元素 $L_{ONC}$ とエネルギー的に結合しやすい元素であることを特徴とする。上記本発明の製造方法によれば、本発明の磁気抵抗素子を製造できる。

本発明の磁気抵抗素子の製造方法では、上記(a)の工程は、

20 (a-1) 上記基板上に上記金属元素Mを含む磁性層を形成し、

(a-2) 上記磁性層上に、上記元素 $R_{CP}$ を含む層Bを形成したのち、上記層Bの表面側の一部を上記元素 $L_{ONC}$ と反応させて上記高抵抗層を形成することを含み、

上記(a-2)の工程ののちであって上記(b)の工程の前または後  
25 に、上記基板を50℃以上350℃以下の温度で熱処理することによって、上記層B中の未反応の上記元素 $R_{CP}$ と上記磁性層の上記金属元素



- Mとを相互に拡散させ、上記高抵抗層側になるほど上記元素 $R_{CP}$ を高濃度に含む上記第1の磁性層を形成する工程をさらに含むことが好ましい。上記構成によれば、未反応の元素 $R_{CP}$ が第1の磁性層に拡散するため、未反応の元素 $R_{CP}$ のためにスピンメモリーが消失することを防止できる。
- 5

本発明の磁気抵抗素子の製造方法では、上記(a)の工程は、

(a-1) 上記基板上に上記第1の磁性層を形成し、

- (a-2) 上記第1の磁性層上に厚さが0.1nm~2nmであり上記元素 $R_{CP}$ を含む層Cを形成したのち、上記層Cを上記元素 $L_{ONC}$ と
- 10 反応させることによって上記高抵抗層を形成することを含むことが好ましい。上記構成によれば、高抵抗層を形成する際に、高抵抗層から拡散してくる元素 $L_{ONC}$ を、第1の磁性層中の元素 $R_{CP}$ が捕獲して化合物を形成する。したがって、上記構成によれば、接合抵抗が低くMRが高い磁気抵抗素子が得られる。

- 15 本発明の磁気抵抗素子の製造方法では、上記(a-2)の工程において、上記層C中の上記元素 $R_{CP}$ を上記第1の磁性層に拡散させ、上記第1の磁性層内において上記高抵抗層側になるほど上記元素 $R_{CP}$ が高濃度になるようにすることが好ましい。

本発明の磁気抵抗素子の製造方法では、上記(a)の工程は、

- 20 (a-1) 上記基板上に上記第1の磁性層を形成し、

(a-2) 上記元素 $L_{ONC}$ を含むガス雰囲気下で上記元素 $R_{CP}$ を前記上記第1の磁性層上に堆積させることによって上記高抵抗層を形成することを含むことが好ましい。上記構成によれば、本発明の磁気抵抗素子を容易に製造できる。

- 25 本発明の磁気抵抗素子の製造方法では、上記(a-2)の工程において、上記元素 $R_{CP}$ を上記第1の磁性層に拡散させ、上記第1の磁性層

内において上記高抵抗層側になるほど上記元素  $R_{CP}$  が高濃度になるようにすることが好ましい。

本発明の磁気抵抗素子の製造方法では、上記 (a) の工程は、

(a-1) 上記基板上に、上記金属元素  $M$  と上記元素  $R_{CP}$  とを含む  
5 磁性層を形成し、

(a-2) 上記磁性層の表面を上記元素  $L_{ONC}$  と反応させることによって、上記第1の磁性層と上記高抵抗層とを形成することを含むことが好ましい。上記製造方法によれば、磁性層の表面が平坦でない場合でも、膜厚が略均一な高抵抗層を容易に形成できる。さらにこの製造方法で  
10 は、上記 (a-2) の工程において、上記元素  $R_{CP}$  を上記第1の磁性層に拡散させ、上記第1の磁性層内において上記高抵抗層側になるほど上記元素  $R_{CP}$  が高濃度になるようにすることが好ましい。また、この場合、上記 (a-2) の工程において、上記磁性層の表面を上記元素  $L_{ONC}$  と反応させる際に、上記磁性層の表面を  $50^{\circ}\text{C}$  以上  $800^{\circ}\text{C}$  以下の  
15 温度に加熱することが好ましい。このように加熱を行うことによって、元素  $R_{CP}$  の拡散速度を高めることができ、高抵抗層の生成時間を短くすることができる。

本発明の磁気抵抗素子の製造方法では、上記 (a) の工程において、

上記第1の磁性層は、上記元素  $R_{CP}$  が上記高抵抗層側で高濃度になるように蒸着法またはスパッタリング法によって形成されることが好ま  
20 しい。上記構成によれば、元素  $R_{CP}$  の堆積速度を制御することによって、第1の磁性層内における元素  $R_{CP}$  の濃度分布を容易に制御できる。

また、本発明の磁気部品は、磁気抵抗素子を含む磁気部品であって、  
25 上記磁気抵抗素子は、上記本発明の磁気抵抗素子を  $200^{\circ}\text{C}$  以上の温度で熱処理した素子である。上記本発明の磁気部品によれば、高い  $MR$  と

ともに各磁気部品の使用形態に応じた任意の素子抵抗を得ることが容易にできる。たとえば、MRAMではRA（レジスタンス・エリア）で数十～数MΩ・平方ミクロンの抵抗が必要であり、また、磁気ヘッドでは数十ミリ～数Ω・平方ミクロンの抵抗が必要である。また、比較的表面  
5 が粗い場合でも、高いMRを得ることができる。

#### 図面の簡単な説明

第1図の（a）は、本発明の磁気抵抗素子について一例を示す平面図である。第1図の（b）は、第1図（a）の磁気抵抗素子の断面図であ  
10 る。

第2図の（a）は、本発明の磁気抵抗素子について他の一例を示す平面図である。第2図の（b）は、第2図（a）の磁気抵抗素子の断面図である。

第3図は、本発明の磁気抵抗素子の製造方法について一例を示す工程  
15 図である。

第4図は、本発明の磁気抵抗素子の製造方法について他の一例を示す工程図である。

第5図は、本発明の磁気抵抗素子の製造方法についてその他の一例を示す工程図である。

20 第6図は、本発明の磁気抵抗素子の製造方法についてその他の一例を示す工程図である。

第7図の（a）は、本発明の磁気抵抗素子についてその他の一例を示す一部断面図である。第7図の（b）は、第7図（a）の磁気抵抗素子の磁性層の配置を示す模式図である。

25 第8図は、第7図の磁気抵抗素子の製造方法を示す工程図である。

第9図は、本発明の磁気抵抗素子についてMR曲線を示すグラフであ

る。

第 1 0 図は、本発明の磁気抵抗素子について規格化 M R 値の印加バイ  
アス依存性の一例を示すグラフである。

第 1 1 図は、本発明の磁気抵抗素子について接合抵抗の印加バイアス  
5 依存性の一例を示すグラフである。

第 1 2 図は、本発明の磁気抵抗素子について規格化 M R 値の印加バイ  
アス依存性の他の一例を示すグラフである。

第 1 3 図は、本発明の磁気抵抗素子について接合抵抗の印加バイアス  
依存性の他の一例を示すグラフである。

10 第 1 4 図は、本発明の磁気抵抗素子について M R 曲線の他の一例を示  
すグラフである。

第 1 5 図は、本発明の磁気抵抗素子について接合部のオージェデプス  
プロファイルを示すグラフである。

第 1 6 図は、第 1 5 図に示したグラフの拡大図である。

15 第 1 7 図は、本発明の磁気抵抗素子について規格化 M R 値の印加バイ  
アス依存性のその他の一例を示すグラフである。

第 1 8 図は、本発明の磁気抵抗素子の製造方法について熱処理温度と  
規格化 M R 値との関係を示すグラフである。

## 20 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

### (実施形態 1)

実施形態 1 では、本発明の磁気抵抗素子について一例を説明する。

実施形態 1 の磁気抵抗素子 1 0 について、平面図を図 1 ( a ) に示し  
25 、図 1 ( a ) の線 X - X における断面図を図 1 ( b ) に示す。

図 1 を参照して、磁気抵抗素子 1 0 は、基板 1 1 と、基板 1 1 上に順

次積層された第1の磁性層12、高抵抗層13および第2の磁性層14とを備える。すなわち、磁気抵抗素子10は、高抵抗層13と、高抵抗層13を挟むように配置された第1の磁性層12と第2の磁性層14とを備える。

- 5 基板11には、様々な基板を用いることができ、具体的には、たとえば、単結晶（マグネシア、サファイア、STOなど）、多結晶（たとえばAITC基板など）、アモルファス（シリコンの熱酸化膜）、または導電性基板（または下地上に、アルミナやシリコン酸化物を形成したもの）を用いることが出来る。また、これに限らず、基板11として、
- 10 第1の磁性層12と第2の磁性層14との間を絶縁状態にする基板であれば他の基板を用いることができる。たとえば、基板11が導電体であっても、第1の磁性層12と第2の磁性層14のトンネル接合部を除く間に、さらに絶縁体を形成すればよい。

- 基板11の表面粗さは1nm以下であることが好ましく、0.5nm
- 15 以下であることが特に好ましい。なお、基板11は、必要に応じてその表面に、下部電極層や下部磁性層を備えてもよい。ここで下部電極層は、素子の磁気抵抗を測定するための電流および電圧用の電極であり、Pt、Au、Cu、Ru、またはAlなどの低抵抗金属を用いることができる。この場合、下部電極層が、Cuを9.0原子%以上含む材料からなることが特に好ましい。また、高抵抗層（非磁性層）を形成する前に、
- 20 下部電極層の表面を平滑にするために、クラスター状のイオン（たとえばArなどの不活性ガスのクラスター）を下部電極層表面に対して低角度で入射させてもよい。ただし、第1の磁性層12が下部電極層を兼ねてもよい。

- 25 また、下部磁性層には、高スピン分極率を有するペロブスカイト酸化物磁性体、FeCo、またはFeなどを用いることができる。また、ス

ピンバルブ型の磁気抵抗素子を形成する場合には、第1の磁性層12または第2の磁性層14をピン層にするために、Pt、Ir、Cr、Pd、Ru、Reから選ばれる少なくとも1つの元素とMnとの化合物からなる導電性反強磁性材料（たとえば、PtMnやIrMn）を用いればよい。また、シンセテック構造として知られるCo系合金/Ru/Co系合金を用いてもよい。ここで、Ru層の厚さは、0.6~0.8nmである。また、Co系合金はCoを50%以上含み、たとえば、Co、CoPt、またはCoPtCrなどを用いることができる。

第1の磁性層12および第2の磁性層14は、本質的に磁性金属からなり、たとえば、Fe、NiおよびCoから選ばれる少なくとも1つの金属元素Mを含む。具体的には、たとえば、Fe、Co、Ni、FeCo合金、FeNi合金、CoFeNi合金を含む。特に、FeNi合金のニッケル量は、30~80%、FeCo合金のCo量は10%以上が好ましい。さらに第1の磁性層12では、これらに元素Rcpが含まれることが好ましい。また、これらの材料のほか、AMnSb（ただし、AはNi、CuおよびPtから選ばれる少なくとも1つ）を用いてもよい。さらに、LaSrMnO、CrO<sub>2</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のように、酸化物であっても高いスピン分極率を示す材料であればよい。

高抵抗層（非磁性層）13は、第1の磁性層12と第2の磁性層14との間にトンネル電子を流す障壁である。なお、高抵抗層13は、トンネル電子とともに熱電子を流してもよい。磁気抵抗素子10では、第1の磁性層12および第2の磁性層14に対して、それぞれ電流端子と電圧端子とを接続し、4探針法で磁気抵抗を測定する。磁気抵抗素子10では、第1の磁性層12と第2の磁性層14とが交差した部分にトンネル電流が流れる。以下、この交差部分の面積を素子断面積と呼ぶ場合がある。

高抵抗層 13 は、酸素、窒素および炭素から選ばれる少なくとも 1 つの元素  $L_{ONC}$  を構成元素として含む。具体的には、高抵抗層 13 として、酸化物、窒化物および炭化物から選ばれる少なくとも 1 つを含む高抵抗層を用いることができる。より具体的には、高抵抗層 13 として、たとえば、 $Al_2O_3$ 、 $AlN$ 、 $BN$ 、 $SiO_2$ 、 $Si_3N_4$ 、 $SiC$ 、 $(AlGa)N$ 、 $(AlB)N$  などの少なくとも 1 eV 以上の高バンドギャップを有する高抵抗材料からなる層を用いることができる。また、これらの複合物からなる層またはこれらが多層化された層を用いてもよい。これらの材料の酸素、窒素、および炭素量は、化学両論比から 5 % 程度ずれていてもよい。また、非磁性層 13 は、非磁性金属または磁性金属材料からなる層（厚さが 1 nm 以下）を高抵抗材料の間に挟んだ多層構造としてもよい。また、高抵抗層 13 には、非磁性金属からなる層（厚さ 0.5 nm 以下）が挟まれていてもよい。高抵抗層 13 の厚さは、たとえば、0.2 nm ~ 5 nm であり、特に 0.5 nm ~ 2.5 nm であることが好ましい。

磁気抵抗素子 10 では、第 1 の磁性層 12 および第 2 の磁性層 14 から選ばれる少なくとも 1 つの層 A（好ましくは両方の層）が、Fe、Ni および Co から選ばれる少なくとも 1 つの金属元素 M と、上記金属元素 M とは異なる元素  $R_{CP}$  とを含む。具体的には、たとえば、層 A として、Fe と Si と Al とからなる磁性層や、積に示した磁性材料と元素  $R_{CP}$  とを含む層を用いることができる。層 A は、元素  $R_{CP}$  を 0.1 原子 % 以上の含有量で含むことが好ましく、10 原子 % 以上の含有量で含むことが特に好ましい。層 A は、元素  $R_{CP}$  を金属元素 M と固溶した状態で含んでも、非固溶状態で含んでもよい。層 A 中の元素  $R_{CP}$  は、元素  $L_{ONC}$  と結合して化合物を形成していてもよい。

また、層 A は、元素  $R_{CP}$  を高抵抗層 13 側で高濃度になるように含

むことが好ましい。この場合、元素 $R_{CP}$ の濃度は高抵抗層13側に向かって徐々に増えてもよい。また、層Aが元素 $R_{CP}$ を含む層と元素 $R_C$   
5  $P$ を含まない層との2層構造によって構成されてもよい。

また、第2の磁性層14は、高抵抗層13を形成したのちに形成され  
5 、高抵抗層13のうち少なくとも第2の磁性層14と接する部分が、アルミニウム酸化物を主成分としてもよい。この場合、第1の磁性層12が正、第2の磁性層14が負となるように電流を流すことが好ましい。なお、アルミニウム酸化物には、たとえば、 $Al_2O_3$ を用いることができる。

10 また、高抵抗層13の少なくとも一部は、金属元素Mと元素 $R_{CP}$ とを含む膜を形成したのち、その膜の表面を元素 $L_{ONC}$ と反応させることによって形成されてもよい。この場合、第1の磁性層12が負、第2の磁性層14が正となるように電流を流すことが好ましい。

元素 $R_{CP}$ は、金属元素Mと比較して、元素 $L_{ONC}$ とエネルギー的に  
15 結合しやすいことを特徴とする。元素 $R_{CP}$ には、たとえば、(1) 1分子の酸素と結合して酸化物を形成する際の自由エネルギーが金属元素Mよりも負に大きい元素、(2) 1分子の窒素と結合して窒化物を形成する際の自由エネルギーが金属元素Mよりも負に大きい元素、(3) 1原子の炭素と結合して炭化物を形成する際の自由エネルギーが金属元素  
20 Mよりも負に大きい元素を用いることができる。具体的には、元素 $R_{CP}$ として、Si、Ge、Al、Ga、Cr、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Hf、MgおよびCaから選ばれる少なくとも1つの元素を用いることができる。

上記磁気抵抗素子10では、層A中の元素 $R_{CP}$ が、高抵抗層13を  
25 形成する際や素子の使用時において、高抵抗層13側から拡散してくる元素 $L_{ONC}$ を捕獲して化合物を形成する。これによって、磁気抵抗素子



10 10では、層A中で $\text{Fe}_2\text{O}_3$ や $\text{CoO}$ などの反強磁性体、または $\text{Fe}_4\text{N}$ や $\text{FeC}$ などのスピン分極率の小さい磁性体が発生することを防止できる。このため、磁気抵抗素子10によれば、高抵抗層を十分に薄くすることができ、接合抵抗が低く磁気抵抗が高い素子が得られる。

- 5     なお、図1に示した磁気抵抗素子は一例であり、本発明の磁気抵抗素子は他の構造を有してもよい。磁気抵抗素子10とは構造が異なる一例として、磁気抵抗素子10aの平面図を図2(a)に示す。また、図2(a)の線Y-Yにおける断面図を図2(b)に示す。

10     図2を参照して、磁気抵抗素子10aは、基板11と、基板11上に順次積層された第1の磁性層12aと高抵抗層13aと第2の磁性層14とを備える。第1の磁性層12aと第2の磁性層14とは、高抵抗層13aを挟むように配置されている。

15     基板11および第2の磁性層14については、磁気抵抗素子10と同様であるため、重複する説明を省略する。高抵抗層13aは、第1の磁性層12aの一部を元素 $\text{L}_{\text{ONC}}$ と反応させることによって形成された高抵抗層であり、高抵抗層13と同様の機能を有する。すなわち、磁気抵抗素子10aにおいては、高抵抗層13の少なくとも一部は、金属元素Mと元素 $\text{R}_{\text{CP}}$ とを含む膜を形成したのち、その膜の表面を元素 $\text{L}_{\text{ONC}}$ と反応させることによって形成されている。

- 20     磁気抵抗素子10aでは、第1の磁性層12aが負、第2の磁性層14が正となるように電流を流すことが好ましい。

   上記磁気抵抗素子10aによれば、磁気抵抗素子10と同様の効果が得られる。

#### (実施形態2)

- 25     実施形態2では、本発明の磁気抵抗素子の製造方法について一例を説明する。なお、実施形態1で説明した部分および元素と同様の部分およ

び元素については、同一の符号を付して重複する説明を省略する。

実施形態 2 の製造方法は、

(a) 基板 1 1 上に配置された第 1 の磁性層 1 2 a と、第 1 の磁性層 1 2 a 上に配置され酸素、窒素および炭素から選ばれる少なくとも 1 つ  
5 の元素  $L_{ONC}$  とを含む高抵抗層 1 3 とを形成し、

(b) 高抵抗層 1 3 上に第 2 の磁性層 1 4 を形成することを含む。そして、第 1 の磁性層 1 2 a は、Fe、Ni および Co から選ばれる少なくとも 1 つの金属元素 M と金属元素 M とは異なる元素  $R_{CP}$  とを含む。  
元素  $R_{CP}$  は、実施形態 1 で説明したように、上記金属元素 M と比較し  
10 て上記元素  $L_{ONC}$  とエネルギー的に結合しやすい元素である。なお、第 2 の磁性層 1 4 も、元素  $R_{CP}$  を含むことが好ましい。

以下、上記製造方法について、さらに具体的に 4 つの方法を挙げて説明する。なお、図 3 ～ 図 6 では、第 1 の磁性層と第 2 の磁性層とが交差している部分のみを図示する。

15 (第 1 の方法)

第 1 の方法について、製造工程の一例を図 3 に示す。第 1 の方法では、まず、図 3 (a) に示すように、基板 1 1 上に、金属元素 M を含む磁性層 3 2 を形成する。具体的には、磁性層 3 2 には、Fe、Ni および Co から選ばれる少なくとも 1 つからなる層を用いることができる。磁  
20 性層 3 2 は、たとえば、メタルマスクを用いた蒸着法、スパッタリング法、MBE、レーザーアブレーション法、高周波マグネトロンスパッタリング、直流スパッタリング、対向ターゲットスパッタリング、またはイオンビームスパッタリングなどの成膜法によって形成できる。なお、以下の磁性層や高抵抗層などの各層も同様の成膜法で形成できる。

25 その後、図 3 (b) に示すように、磁性層 3 2 上に、元素  $R_{CP}$  を含む層 B を形成する。層 B は、たとえば、四角状の貫通孔を有するメタル

マスクを用いて形成できる。

その後、図 3 (c) に示すように、層 B の表面側の一部を元素  $L_{ONC}$  と反応させて高抵抗層 13 を形成する。すなわち、層 B の表面側の元素が、酸化、窒化または炭化されることによって、高抵抗層である高抵抗層 13 が形成される。層 B の表面を元素  $L_{ONC}$  と反応させるには、たとえば、元素  $L_{ONC}$  を含むガス雰囲気中で層 B を処理すればよい。元素  $L_{ONC}$  を含むガス雰囲気としては、酸素ガス雰囲気、酸素プラズマ雰囲気、窒素ガス雰囲気、窒素プラズマ雰囲気、酸素ラジカル雰囲気、窒素ラジカル雰囲気、オゾン雰囲気などが挙げられる。図 3 (c) の工程では、ガス種、ガス分圧、プラズマ密度、および基板温度などを制御して処理を行う。

その後、図 3 (d) に示すように、高抵抗層 13 が形成された基板を 50℃ 以上 350℃ 以下の温度で熱処理することによって、高抵抗層 13 とならなかった未反応の元素  $R_{CP}$  と磁性層 32 の金属元素 M とを相互に拡散させ、高抵抗層 13 側になるほど元素  $R_{CP}$  を高濃度を含む第 1 の磁性層 32a を形成する。

その後、図 3 (e) に示すように、高抵抗層 13 上に第 2 の磁性層 14 を形成する。第 2 の磁性層 14 は、磁性層 32 と同様の方法で形成できる。このようにして、実施形態 1 で説明した磁気抵抗素子 10 を製造できる。

なお、第 1 の方法では、基板の熱処理（元素  $R_{CP}$  の拡散工程）を、第 2 の磁性層 14 を形成したのちに行ってもよい。また、磁性層 32 を形成する段階から基板を加熱しておき、層 B を形成する際に元素  $R_{CP}$  を磁性層 32 内に拡散させてもよい。この場合には、層 B の最表面は真空装置内の残留酸素や残留水分などによって酸化して高抵抗層を形成する。したがって、実質的には高抵抗層を形成する工程と、未反応の  $R_C$

$R_p$ からなる層を形成する工程と、未反応の $R_{CP}$ を拡散させる工程とが同時に進行することになる。これらは、すべて第1の方法に含まれる。また、これらの工程の間に、素子形成のための微細加工を行ってもよい。

(第2の方法)

- 5 第2の方法では、まず、図4(a)に示すように、基板11上に、第1の磁性層12aを形成する。

その後、図4(b)に示すように、第1の磁性層12a上に、厚さが0.1nm~2nmであり、元素 $R_{CP}$ を含む層Cを形成する。

- 10 その後、図4(c)に示すように、層Cを元素 $L_{ONC}$ と反応させて高抵抗層13を形成する。すなわち、層C中の元素が、酸化、窒化または炭化されることによって、高抵抗層である高抵抗層13が形成される。この工程は図3(c)の工程と同様であるが、第2の方法では、層Cの全体を元素 $L_{ONC}$ と反応させる。

- 15 その後、図4(d)に示すように、高抵抗層13上に第2の磁性層14を形成する。このようにして、実施形態1で説明した磁気抵抗素子10を製造できる。

- 20 なお、第1の磁性層12aは、高抵抗層13側になるほど元素 $R_{CP}$ を高濃度で含むことが好ましい。このような第1の磁性層12aを形成するには、図4(b)または(c)の工程において、元素 $R_{CP}$ を第1の磁性層12aに拡散させればよい。

なお、第1の磁性層12aは、各元素の堆積速度を変えて蒸着またはスパッタリングすることによって、元素 $R_{CP}$ が高抵抗層13側で高濃度になるように形成してもよい(以下の製造方法において同様である)。

- 25 (第3の方法)

第3の方法では、まず、図5(a)に示すように、基板11上に第1

の磁性層 1 2 a を形成する。この工程については、図 4 (a) の工程と同様である。

その後、図 5 (b) に示すように、元素  $L_{ONC}$  を含むガス雰囲気下で元素  $R_{CP}$  を第 1 の磁性層 1 2 a 上に堆積させることによって、高抵抗層 1 3 を形成する。元素  $L_{ONC}$  を含むガス雰囲気としては、酸素ガス雰囲気、酸素プラズマ雰囲気、窒素ガス雰囲気、窒素プラズマ雰囲気、酸素ラジカル雰囲気、窒素ラジカル雰囲気、オゾン雰囲気などが挙げられる。

図 5 (b) の工程では、元素  $R_{CP}$  を第 1 の磁性層 1 2 a に拡散させ、第 1 の磁性層 1 2 a 内において高抵抗層 1 3 側になるほど元素  $R_{CP}$  が高濃度になるようにしてもよい。

その後、図 5 (c) に示すように、第 2 の磁性層 1 4 を形成する。この工程は、図 4 (d) の工程と同様である。このようにして、実施形態 1 で説明した磁気抵抗素子 1 0 を製造できる。

#### 15 (第 4 の方法)

第 4 の方法では、まず、図 6 (a) に示すように、基板 1 1 上に金属元素 M と元素  $R_{CP}$  とを含む磁性層 6 2 を形成する。磁性層 6 2 は、第 1 の磁性層 1 2 a と同様の方法で形成できる。

その後、図 6 (b) に示すように、磁性層 6 2 の表面を元素  $L_{ONC}$  と反応させることによって、第 1 の磁性層 1 2 a と高抵抗層 1 3 とを形成する。すなわち、図 6 (b) の工程では、磁性層 6 2 の表面を酸化、窒素化または炭化することによって、高抵抗層である高抵抗層 1 3 を形成する。磁性層 6 2 の表面を元素  $L_{ONC}$  と反応させるには、図 4 (c) の工程と同様に、磁性層 6 2 を、元素  $L_{ONC}$  を含むガス雰囲気中で処理すればよい。

図 6 (b) の工程では、元素  $R_{CP}$  を第 1 の磁性層 1 2 a に拡散させ

、第1の磁性層内において高抵抗層13側になるほど元素 $R_{CP}$ を高濃度になるようにすることが好ましい。この場合、磁性層62の表面を元素 $L_{ONC}$ と反応させる際に、磁性層62の表面を50℃以上800℃以下（好ましくは、100℃～500℃）の温度に加熱することが好ましい。  
5 い。

その後、図6(c)に示すように、第2の磁性層14を形成する。この工程は、図4(d)の工程と同様である。このようにして、実施形態1で説明した磁気抵抗素子10aを製造できる。

上記実施形態2の製造方法では、高抵抗層13を形成する際に、高抵抗層13側から第1の磁性層12a側に拡散する元素 $L_{ONC}$ が第1の磁性層12a中の元素 $R_{CP}$ に捕獲される。したがって、上記製造方法によれば、接合抵抗が小さく磁気抵抗が大きい磁気抵抗素子を製造できる。  
10

なお、元素 $R_{CP}$ が高抵抗層13側で高濃度である第1の磁性層12aは以下の方法でも形成できる。まず、第1の磁性層12aと、高抵抗層13とを形成する。その後、ガス種、ガス分圧、プラズマ密度等、基板温度などを制御した環境下で、高抵抗層13の表面を酸化または窒化し、酸素イオンまたは窒素イオンの化学ポテンシャルの勾配を形成する。これによって、第1の磁性層12a内において、高抵抗層13側になるほど元素 $R_{CP}$ が高濃度になるようにできる。  
15  
20

また、上記実施形態では、メタルマスクを用いる製造方法について説明したが、半導体等で用いられる一般的な微細加工技術を用いてもよい。このような微細加工技術を用いることによって、磁気再生ヘッドやMRAM素子に用いられる磁気抵抗素子を製造できる。

25 (実施形態3)

実施形態3では、本発明の磁気部品について説明する。

本発明の磁気部品は、磁気抵抗素子を含む。そして、その磁気抵抗素子は、実施形態 1 で説明した本発明の磁気抵抗素子を  $200^{\circ}\text{C}$  以上の温度で熱処理した素子である。

(実施例)

5 以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。

(実施例 1)

実施例 1 では、図 3 に示した方法で本発明の磁気抵抗素子 10 を製造した一例について説明する。ただし、実施例 1 では、第 2 の磁性層を形成したのちに熱処理を行った層 B 中の元素  $R_{CP}$  を拡散させた。

10 実施例 1 では、素子断面積が  $20 \times 20$ 、 $50 \times 50$ 、 $100 \times 100$ 、 $200 \times 200$  ( $\mu\text{m} \times \mu\text{m}$ ) の 4 種類の素子を作製した。なお、磁性層および層 B は、メタルマスクを用いた RF マグネトロンスパッタリングによって形成した。スパッタ装置の成膜時における真空度は  $6.65 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  ( $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ ) とした。また、各層の成膜  
15 速度は  $10 \text{ nm/min}$  程度とした。

実施例 1 では、基板として、熱酸化によって表面に  $\text{SiO}_2$  膜 (膜厚  $300 \text{ nm}$ ) が形成された  $\text{Si}$  基板を用いた。

(1) 上記  $\text{Si}$  基板上にメタルマスクを配置し、磁性層 32 として  $\text{Fe}$  からなる膜 (膜厚  $20 \text{ nm}$ ) を形成した。その後、スパッタ装置を大  
20 気暴露してメタルマスクを交換した。

(2) 磁性層 32 上に、層 B として、 $\text{Si}$  からなる層 (層厚  $0.5 \text{ nm}$ ) と  $\text{Al}$  からなる層 (層厚  $1.0 \text{ nm}$ ) とを順次成膜した。

(3) 層 B が形成された基板を、純酸素雰囲気下、基板温度  $60^{\circ}\text{C}$  で 1 時間放置し、層 B の表面を酸化した。これによって、高抵抗層 13 を  
25 形成した。その後、スパッタ装置を大気暴露してメタルマスクを交換した。

(4) 高抵抗層 13 上に、第 2 の磁性層 14 として、 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$  からなる層 (層厚 20 nm) を形成した。ここで、MR 測定 (印加磁界 :  $\pm 79600 \text{ A/m}$  ( $\pm 1000 \text{ Oe}$ )) を行った。

5 (5) 第 2 の磁性層 14 が形成された基板を、真空中  $250^\circ\text{C}$  で 1 時間熱処理した。このようにして得られた磁気抵抗素子について、MR 測定 (印加磁界 :  $\pm 79600 \text{ A/m}$  ( $\pm 1000 \text{ Oe}$ )) を行った。

工程 (4) 終了時に測定した MR 曲線は、約  $2390 \text{ A/m}$  (約  $30 \text{ Oe}$ ) で急激に MR が増大し、 $23900 \text{ A/m}$  ( $300 \text{ Oe}$ ) で MR が急激に減少していた。これは、VSM (Vibration sample magnetometer) によるこの素子の MH 曲線の 2 段ヒステリシスループに対応しており、典型的な保磁力差型の傾向を示した。ここで、 $2390 \text{ A/m}$  ( $300 \text{ Oe}$ ) は Fe の保磁力、 $23900 \text{ A/m}$  ( $300 \text{ Oe}$ ) は CoFe 合金の保磁力にそれぞれ対応している。 $\pm 79600 \text{ A/m}$  ( $\pm 1000 \text{ Oe}$ ) と零磁場での MR 比は、何  
10 15 16 % 程度であった。また、いずれの素子断面積でも、 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  の素子断面積で規格化した素子抵抗値は、 $1 \text{ M}\Omega$  程度であった。

工程 (5) 終了時に測定した MR 曲線は、MR の立ち上がり磁界およびたち下がり磁界が減少しており、それぞれ、 $1990 \text{ A/m}$  ( $25 \text{ Oe}$ ) および  $21500 \text{ A/m}$  ( $270 \text{ Oe}$ ) であった。また、いずれの素子断面積でも、MR 比は 20 ~ 23 % 程度まで上昇した。また、工程  
20 (5) 終了後は、無磁界中での素子抵抗が  $300 \text{ K}\Omega$  まで減少した。

工程 (5) の熱処理前後における高抵抗層の界面を、オージェデプスプロファイルで観察した。その結果、成膜直後には急峻であった Fe と  
25 Si との界面が、熱処理後には、高抵抗層側で Si が高濃度になるようにブロードとなっていることが分かった。また、熱処理前後における酸



化状態の変化をXPSで調べたところ、熱処理前、熱処理後ともに、Al酸化物のピークのみが観察された。さらに、熱処理前後における結合状態の変化をX線回折法によって調べたところ、成膜直後のFeのピークが、熱処理後にはFeSi合金側にシフトしていることが分かった。

- 5 これらの結果から、成膜直後の界面では少なくともSiが第1の磁性層と高抵抗層との界面に残存しており、熱処理することによって、Siが第1の磁性層12のFeと相互拡散したことがわかった。

熱処理前後におけるMRの変化は、熱処理前における未反応のSiによるスピンメモリの消失と、熱処理による高抵抗層界面のスピン分極率  
10 の向上とによってもたらされたものと考えられる。

以上のように、実施例1の磁気抵抗素子では、素子抵抗が低く、MRが高い磁気抵抗素子が得られた。

#### (実施例2)

実施例2では、図4で説明した製造方法によって本発明の磁気抵抗素子10を製造した一例について説明する。

実施例2では、素子断面積が $20 \times 20$ 、 $50 \times 50$ 、 $100 \times 100$ 、 $200 \times 200$  ( $\mu\text{m} \times \mu\text{m}$ ) の4種類の素子を作製した。なお、磁性層および層Bは、メタルマスクを用いたRFマグネトロンスパッタリングによって形成した。スパッタ装置の成膜時における真空度は6.5  $\times 10^{-4}$  Pa ( $5 \times 10^{-6}$  Torr) とした。また、各層の成膜速度は10 nm/min程度とした。

実施例2では、基板として、熱酸化によって表面にSiO<sub>2</sub>膜(膜厚300 nm)が形成されたSi基板を用いた。

(1) 上記Si基板上にメタルマスクを配置し、第1の磁性層12aとして、Fe(85質量%) - Si(10質量%) - Al(5質量%) からなるFeSiAl層(層厚20 nm)を形成した。そして、スパッ  
25

タ装置を大気暴露してメタルマスクを交換した。

(2) FeSiAl層上に、層CとしてAl層(層厚1.0nm)を形成した。

(3) Al層が形成された基板を、純酸素雰囲気下、基板温度60℃  
5 で24時間放置することによってAl層を酸化し、高抵抗層を形成した。  
その後、スパッタ装置を大気暴露してメタルマスクを交換した。

(4) 高抵抗層上に、第2の磁性層14として、Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>からなる層(層厚20nm)を形成した。

なお、実施例2では、比較例として、磁性層32であるFeSiAl  
10 層の代わりにFeからなる層(層厚20nm)を用いた磁気抵抗素子も  
作製した。このようにして得られた磁気抵抗素子について、MR測定  
(印加磁界:  $\pm 79600 \text{ A/m}$  ( $\pm 1000 \text{ Oe}$ ))を行った。

磁性層32としてFeSiAl合金を用いた素子、およびFeを用いた素子のいずれも、得られたMR曲線は、VSMのヒステリシス曲線に  
15 対応した保磁力差型であることがわかった。磁性層32としてFeを用いた素子では、いずれの素子断面積でも、 $\pm 79600 \text{ A/m}$  ( $\pm 1000 \text{ Oe}$ )でのMRと零磁場でのMRとの比が7%程度であった。一方、磁性層32としてFeSiAl合金を用いた素子では、MRの比は20%程度と高い値を示した。また、FeSiAl合金を用いた素子では  
20 、いずれの素子でも規格化抵抗値が約2M $\Omega$ であり、比較的低い抵抗値を示した。

それぞれの素子について、オージェデプスプロファイルを観察した。  
その結果、磁性層32にFeを用いた素子では、高抵抗層であるアルミニウム酸化物と第1の磁性層(主にFe)との界面から、酸素が第1の  
25 磁性層側にブロードに広がっていた。一方、磁性層32にFeSiAlを用いた素子では、アルミニウム酸化物と第1の磁性層との界面近傍に

、組成勾配を有するAlとSiとが高濃度に観察された。そして、SiやAlが高濃度の分布している深さと同じ深さに高濃度の酸素が観察され、それより深い場所では比較例に比べて酸素がシャープに減少していることが観察された。

- 5      また、XPSで酸化状態を調べたところ、Feを用いた比較例では、Fe酸化物が観察された。これに対して、FeSiAlを用いた磁気抵抗素子では、Si酸化物とAl酸化物のみが観察された。

これらの結果から、磁性層であるFeSiAlと高抵抗層であるアルミニウム酸化物との界面では、磁性層内への酸素の拡散が、Siおよび  
10    Alによって抑制され、かつ、スピン反転の原因になるとされる金属元素Mの酸化が抑制されることがわかった。このように、FeSiAlのように元素 $R_{cp}$ を含有する磁性層を用いると、FeSiAlの分極率はFeの分極率よりも低いにも関わらず、非常に高いMRを実現できると思われる。

- 15    以上のように、本発明の磁気抵抗素子によれば、素子抵抗が低く、MRが高い磁気抵抗素子を実現することが分かった。また、上記製造方法で製造した磁気抵抗素子は、素子特性のばらつきが10個の素子の平均で10%程度と非常に優れていた。

なお、実施例2では第1の磁性層としてFeSiAlを用いた。しかし、  
20    金属元素Mと元素 $R_{cp}$ を含む第1の磁性層であれば、他の元素を用いても同様の効果が得られる。

#### (実施例3)

実施例3では、マグネトロンスパッタ法による薄膜形成と、フォトリソグラフィ・イオンミリングによるパターン加工を用いて素子を形成し  
25    た一例について説明する。

実施例3では、構成が異なる6種類の磁気抵抗素子を形成した。実施

例 3 で形成した素子の構成を、表 1 および表 2 に示す。

(表 1)

サンプル No	基板の SiO <sub>2</sub> 層厚 [nm]	第 1 の磁性層 の層厚 [nm]	Al 層の 層厚 [nm]	酸化条件		
				酸素圧 [Pa]	時間 [min]	基板温度
X 1	300	25	0.8	34580	20	室温
X 2	300	25	0.8	34580	60	室温
X 3	300	20	1.0	34580	60	室温
X 4	500	20	0.6	34580	60	室温
X 5	500	20	1.0	34580	60	90℃
X 6	500	20	0.8	34580	60	90℃

(表 2)

サンプル No	第 2 の磁性層		層間絶縁層の 層厚 [nm]	上部電極の構成		
	組成 [atom%]	層厚 [nm]				
X 1	Co <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub>	11	200	Au:20nm	Al:200nm	Au:50nm
X 2	Co <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub>	11	200	Au:20nm	Al:200nm	Au:50nm
X 3	Co <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub>	4	200	Pt:10nm	Cu:200nm	Ta:50nm
X 4	Co <sub>90</sub> Fe <sub>10</sub>	10	300	Pt: 5nm	Cu:400nm	Ta:50nm
X 5	Co <sub>30</sub> Fe <sub>70</sub>	10	300	Pt: 5nm	Cu:400nm	Pt:50nm
X 6	Co <sub>30</sub> Fe <sub>70</sub>	10	300	Pt: 5nm	Cu:400nm	Ta:50nm

- 5     なお、第 1 の磁性層には、Fe (85 質量%) - Si (10 質量%)  
       -A l (5 質量%) からなる Fe Si Al 合金を用いた。また、サンプ  
       ル X 6 では、第 2 の磁性層と層間絶縁層との間に、Ir<sub>20</sub>Mn<sub>80</sub> (原  
       子%) からなるピン層 (層厚 25 nm) を形成した。

- 実施例 3 で製造した磁気抵抗素子 70 について、機能部の拡大図を図  
 10   7 (a) に示す。図 7 (a) を参照して、磁気抵抗素子 70 は、基板 7  
       1 と、基板 71 上に順次形成された第 1 の磁性層 72、高抵抗層 73、  
       第 2 の磁性層 74 および上部電極 75 と、高抵抗層 73 および第 2 の磁  
       性層 74 の側面に配置された層間絶縁層 76 とを備える。第 1 の磁性層  
       72 と第 2 の磁性層 74 との配置を示す平面図を、図 7 (b) に示す。

実施例 3 の製造方法について、製造工程を図 8 に示す。なお、実施例 3 の製造方法では、薄膜の形成にマグネトロンスパッタリング法を用いた。薄膜形成時のスパッタ装置の真空度は、約  $4 \times 10^{-4}$  Pa ( $3 \times 10^{-6}$  Torr) 以下とした。また、成膜速度は、0.1~0.2 nm/s 程度とした。

まず、基板 71 上に、第 1 の磁性層 72 と Al からなる Al 層とを順次形成した。なお、基板 71 には、表面に  $\text{SiO}_2$  が形成された Si 基板を用いた。その後、スパッタ装置内に酸素を導入して Al 層を酸化させ、高抵抗層 73 を形成した。その後、図 8 (a) に示すように、高抵抗層 73 上に第 2 の磁性層 74 を形成した。

次に、フォトリソグラフィによって接合部の形状にレジストを残したのち、接合部をのぞく部分をミリングすることによって、図 8 (b) に示すように、高抵抗層 73 を越えて第 1 の磁性層 72 の途中まで除去した。

次に、図 8 (c) に示すように、リフトオフ法によって  $\text{SiO}_2$  からなる層間絶縁層 76 を形成し、接合部の側面を絶縁した。

次に、図 8 (d) に示すように、必要に応じて接合部表面をクリーニングしたのち、上部電極 75 を形成した。なお、上部電極 75 は、図 8 (b) の工程と図 8 (c) の工程との間に形成してもよい。

図 8 では、第 1 の磁性層 72 が下部電極として機能する磁気抵抗素子について説明した。しかし、第 1 の磁性層の下にさらに下部電極を形成しても同様の結果が得られた。この場合、図 8 (b) の工程において、第 1 の磁性層を越えて下部電極の途中までミリングによって除去しても同様の効果が得られた。

上記製造方法によって製造された磁気抵抗素子について、代表的な MR 曲線であるサンプル X2 の MR 曲線を図 9 に示す。また、熱処理前後

におけるサンプルX 1の素子について、MR値の印加バイアス依存性を示すグラフを図10に、接合抵抗の印加バイアス依存性を示すグラフを図11に示す。また、熱処理前後におけるサンプルX 2の素子について、MR値の印加バイアス依存性を示すグラフを図12に、接合抵抗の印加バイアス依存性を示すグラフを図13に示す。ここで、熱処理は、多層膜成膜後、または素子形状に加工したのちに行った。多層膜成膜直後に熱処理を行う場合は、 $79600\text{ A/m}$  ( $1000\text{ Oe}$ )以上の磁界をかけて真空中で行うことが好ましい。また、素子形状に加工したのちに熱処理を行う場合は、反磁界の影響を考え、 $398000\text{ A/m}$  ( $5000\text{ Oe}$ )以上の磁界をかけて真空中で行うことが好ましい。なお、図10～図13に示したグラフは、素子断面積が $3\text{ }\mu\text{m} \times 3\text{ }\mu\text{m}$ のものである。また、図10～図13のグラフでは、第2の磁性層から第1の磁性層に電流を流したとき（第1の磁性層から第2の磁性層に電子を流したとき）の印加バイアスを負としている。従来の素子とは異なり、接合抵抗にはわずかな非対称性がみられるのみで、ピーク値のシフトはみられないにもかかわらず、MR値にはMRピーク値の負バイアス方向へのシフト、および、負バイアスでのMR値の低下の抑制が観察された。その結果、MR値が半減するバイアス値は $500\text{ mV}$ を越えるという優れた特性が得られた。表1および表2中のサンプルX 1～X 6のいずれにおいても、同様の結果が得られた。サンプルX 1～X 6について、第1の磁性層から第2の磁性層へバイアスを印加した場合において、MR値が半減するバイアスを表3に示す。

(表 3)

サンプル No	ピークMR値 (%)	MR値が半減するバイアス [mV]
X1	11.8	510
X2	16.2	550
X3	7.8	510
X4	10.9	650
X5	13.5	570
X6	6.0	500

なお、第1の磁性層として、Fe、CoおよびNiから選ばれる少なくとも1つの元素を基本組成として、この中にAl、Si、Ge、Ga  
 5、Cr、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Hf、MgおよびCaから選ばれる少なくとも1つの元素を0.5質量%以上添加した磁性層を用いても同様の効果が得られた。また、高抵抗層73となるAl層の代わりに、Si、Ge、Ga、Cr、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Hf、Mg  
 およびCaから選ばれる少なくとも1つの元素からなる層を用いても、  
 10 同様の効果が得られた。

#### (実施例 4)

実施例 4 では、図 6 で説明した製造方法で本発明の磁気抵抗素子を製造した一例について説明する。

実施例 4 では、素子断面積が  $20 \times 20$ 、 $50 \times 50$ 、 $100 \times 10$   
 15  $0$ 、 $200 \times 200$  ( $\mu\text{m} \times \mu\text{m}$ ) の 4 種類の素子を作製した。また、各層は、RF マグネトロンスパッタリングを用いて形成した。成膜時におけるスパッタ装置の真空度は、 $6.65 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  ( $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ ) とした。また、各層の成膜速度は  $10 \text{ nm/min}$  程度とした。

20 実施例 4 では、基板として、熱酸化によって表面に  $\text{SiO}_2$  膜 (膜厚  $300 \text{ nm}$ ) が形成された Si 基板を用いた。

(1) Si基板上に、メタルマスクを配置し、磁性層62としてFe (85質量%) - Si (10質量%) - Al (5質量%) からなるFeSiAl層を形成した。成膜時の基板温度は450℃とした。FeSiAl層の層厚は20nmとした。

5 (2) スパッタ装置内に、13.3Pa (100mTorr) の純酸素を導入した。そして、純酸素雰囲気下で基板温度450℃のまま0.5時間基板を放置した。これによって、FeSiAl層の表面を酸化し、高抵抗層である高抵抗層を形成した。その後、スパッタ装置を大気暴露してメタルマスクを交換した。

10 (3) 第2の磁性層として、Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>からなるNiFe層 (層厚20nm) を室温で形成した。このようにして、本発明の磁気抵抗素子を形成した。得られた素子について、MR測定 (印加磁界: ±79600A/m (±1000Oe)) を行った。

15 工程(3) 終了時に測定したMR曲線は、FeSiAlのヒステリシス曲線とNiFeのヒステリシス曲線とに対応した保磁力差型であることがわかった。上記素子では、MR比が27~30%という非常に高い値であった。また、素子抵抗は、規格化抵抗値で30kΩという非常に低い値を示した。

20 上記素子のMR曲線の一例を、図14に示す。MR曲線の立ち上がり、たち下がりはいずれもソフトであり、互いの磁性膜のMR曲線から、FeSiAlとNiFeとの磁化が完全に反平行になっていないと思われるのにも関わらず非常に高いMRを実現していることがわかる。また、FeSiAlおよびNiFeは、ともにスピン分極率がFeやFeCoに比べて低いにも関わらず、実施例1または実施例2よりもさらに高いMRと低い抵抗値が得られた。

25 上記素子についてオージェデブスプロファイルを観察したところ、F



- e Si Al 層と Ni Fe 層との界面に、Si と Al とが特に高濃度になった Fe Si Al 層（第 1 の磁性層）の酸化物層が観察された。また、酸素濃度がこの層で急峻に変化していた。Si と Al の組成比の変化を考慮すると、高抵抗層である高抵抗層には、Fe Si Al 層内から Al が特に拡散したものと思われる。

これらの結果から、Fe Si Al のように、元素  $R_{CP}$  を含む磁性層を自然酸化（または熱酸化）することによって高抵抗層が形成でき、優れた MR と低い素子抵抗とを備える TMR 素子が得られることがわかった。

- 10     なお、実施例 4 では、第 1 の磁性層として Fe Si Al を用いたが、Fe、Co および Ni から選ばれる少なくとも 1 つの金属元素 M と、Si、Ge、Al、Ga、Cr、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Hf、Mg および Ca から選ばれる少なくとも 1 つの元素  $R_{CP}$  とを備える磁性層であれば同様の効果が得られる（以下の実施例でも同様である）。
- 15     また、実施例 4 では、基板を加熱しながら Fe Si Al 層を形成した。しかし、Fe Si Al 層を室温で形成したのち、50℃以上 800℃以下の温度に基板を加熱した状態で、Fe Si Al 層を酸化、窒化または炭化してもよい。酸化や窒化は、基板加熱を行った状態で、酸素雰囲気、酸素プラズマ雰囲気、窒素雰囲気、または窒素プラズマ雰囲気で処理することによって行える。このときのガス圧力は、たとえば、13.3 mPa (0.1 mTorr) ~  $1.11 \times 10^5$  Pa (1 気圧) である。この方法でも、実施例 4 と同様にトンネル接合が形成できる（以下の実施例でも同様である）。

（実施例 5）

- 25     実施例 5 では、実施形態 2 で説明した製造方法によって本発明の磁気抵抗素子を製造した一例について説明する。なお、実施例 5 では、実施

例 1 と同様の成膜方法で各層を形成した。また、基板は、実施例 1 と同様の Si 基板を用いた。また、実施例 5 の素子断面積は、 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ とした。

(1) Si 基板上にメタルマスクを配置し、第 1 の磁性層 12 a として、Fe (85 質量%) - Si (10 質量%) - Al (5 質量%) からなる FeSiAl 層を形成した。成膜時の基板温度は  $430^{\circ}\text{C}$  とした。FeSiAl 層の層厚は  $20\text{nm}$  とした。

(2) スパッタ装置内に、 $13.3\text{Pa}$  ( $100\text{mTorr}$ ) の純酸素を導入した。そして、純酸素雰囲気下で基板温度  $430^{\circ}\text{C}$  のまま 1 時間基板を放置した。これによって、FeSiAl 層の表面を酸化し、高抵抗層である高抵抗層を形成した。その後、スパッタ装置を大気暴露してメタルマスクを交換した。

(3) 第 2 の磁性層として、 $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$  からなる CoFe 層 (層厚  $11\text{nm}$ ) を室温で形成した。このようにして得られた磁気抵抗素子について、MR 測定 (印加磁界:  $\pm 79600\text{A/m}$  ( $\pm 1000\text{Oe}$ )) を行った。

工程 (3) 終了時に測定した MR 曲線は、FeSiAl のヒステリシス曲線と CoFe のヒステリシス曲線とに対応した保磁力差型であることがわかった。工程 (3) 終了時の段階では、 $100$  平方ミクロンの接合抵抗が、電極を兼ねる FeSiAl のシートに対して十分に高くないために、MR 曲線には形状効果が含まれていた。この素子を  $250^{\circ}\text{C}$  で熱処理を行うと、接合抵抗が増加し、正常なトンネル磁気抵抗が測定できた。熱処理後の MR は  $20\%$  程度と非常に高い値を示した。

熱処理後のオージェデプスプロファイルを図 15 に示す。また、図 15 の縦軸を拡大した図を図 16 に示す。図に示すように、サンプルの最表面は大気と触れているために、CoFe が酸化しているが、深さ方向

(基板方向であり、グラフの右側)に向かって、FeSiAlの表面酸化層が確認できる。図16では、高抵抗層を形成する酸素の強度分布に対して、特にAlの強度分布のピークがやや基板側にシフトし、FeSiAl層内では減少しているように観察できる。これは、Alが、主に  
5 FeSiAl層内から拡散してきているためであると思われる。

これらの結果から、FeSiAlのように元素 $R_{cp}$ を含有する磁性層を自然酸化(あるいは熱酸化)させることによって、高抵抗層が形成され、優れたMRと低い素子抵抗を備えるTMR素子が得られることがわかった。

#### 10 (実施例6)

実施例6では、実施例5の磁気抵抗素子について、バイアスの印加方向(電流の方向)を変えることによって、MR特性のバイアス依存性を調べた。図17に結果を示す。

図17において、FeCo側からFeSiAl側に電流を流した場合  
15 を正バイアス側としている。逆に、FeSiAl側からFeCo側に電流を流した場合を負バイアス側としている。また、図17の縦軸は、規格化したMRを示している。

実施例5の磁気抵抗素子では、実施例3と異なり、FeSiAl層側(第1の磁性層12a側)から電流を流した方が、高いバイアス安定性  
20 が得られた。

#### (実施例7)

実施例7では、実施例5の磁気抵抗素子をさらに熱処理することによって、MRの熱処理温度依存性を調べた。熱処理は、無磁界かつ真空中で行った。

25 測定結果を図18に示す。グラフの縦軸は、規格化したMRを示している。また、グラフの横軸は、熱処理温度を示している。図18ではM

Rを規格化している。従来のTMR素子とは異なり、400℃という高温において熱処理した後も、トンネル構造が維持されている。このことから、本発明の磁気抵抗素子は高い熱安定性を持つことが分かった。

5      なお、本発明の磁気抵抗素子は200℃以上の熱処理でさらにMR比を向上させ、または、高温でも熱安定性を維持するという特徴を示した。

以上本発明の実施の形態について例を挙げて説明したが、本発明は上記の実施の形態に限定されず、本発明の技術的思想に基づき他の実施形態に適用することができる。

10

#### 産業上の利用可能性

以上のように、本発明の磁気抵抗素子では、高抵抗層近傍でのスピン反転に伴うMRの低下や、未反応の非磁性物質（主としてAl）などによるスピンメモリの消失が抑制される。したがって、本発明の磁気抵抗素子によれば、ごく薄い高抵抗層を形成でき、その結果、抵抗が低く磁気抵抗変化率が高い磁気抵抗素子が得られる。

本発明の磁気抵抗素子は、磁気記録装置の再生ヘッド、磁気センサー、または磁気ランダム・アクセス・メモリ（MRAM）などに広く使用できる。本発明の磁気抵抗素子を、磁気記録や光磁気記録メディアの再生ヘッドとして用いることによって、15.5 Gbit/cm<sup>2</sup>（100 Gbit/in<sup>2</sup>）の高記録密度を実現できる。また、本発明の磁気抵抗素子を用いることによって、高周波に対応した不揮発性メモリを実現できる。

また、本発明の磁気抵抗素子の製造方法では、高抵抗層を形成する際に、高抵抗層から第1の磁性層に拡散する酸素、窒素または炭素などが、元素R<sub>CP</sub>によって捕獲される。したがって、本発明の製造方法によれ

ば、抵抗が低く磁気抵抗変化率が高い磁気抵抗素子を容易に製造できる。また、本発明の製造方法によれば、ばらつきが少ない素子を高い生産性で生産できる。

## 請 求 の 範 囲

1. 高抵抗層と、前記高抵抗層を挟むように配置された第1の磁性層と第2の磁性層とを備え、
- 5 前記高抵抗層は、前記第1の磁性層と前記第2の磁性層との間にトンネル電子を流す障壁であり、かつ、酸素、窒素および炭素から選ばれる少なくとも1つの元素 $L_{ONC}$ を含み、  
前記第1の磁性層および前記第2の磁性層から選ばれる少なくとも1つの層Aが、Fe、NiおよびCoから選ばれる少なくとも1つの金属
- 10 元素Mと前記金属元素Mとは異なる元素 $R_{CP}$ とを含み、  
前記元素 $R_{CP}$ は、前記金属元素Mと比較して前記元素 $L_{ONC}$ とエネルギー的に結合しやすい元素であることを特徴とする磁気抵抗素子。
2. 前記層Aが、前記元素 $R_{CP}$ を前記高抵抗層側で高濃度になるように含む請求項1に記載の磁気抵抗素子。
- 15 3. 前記元素 $R_{CP}$ が、Si、Ge、Al、Ga、Cr、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Hf、MgおよびCaから選ばれる少なくとも1つの元素である請求項1に記載の磁気抵抗素子。
4. 前記層Aが、FeとSiとAlとからなる請求項1に記載の磁気抵抗素子。
- 20 5. 前記層Aの前記高抵抗層近傍において、前記元素 $R_{CP}$ が、前記元素 $L_{ONC}$ と化合物を形成している請求項1に記載の磁気抵抗素子。
6. 前記第2の磁性層は前記高抵抗層を形成したのちに形成され、  
前記高抵抗層のうち前記第2の磁性層と接する部分がアルミニウム酸化物を主成分とする請求項1に記載の磁気抵抗素子。
- 25 7. 前記第1の磁性層が正、前記第2の磁性層が負となるように電流を流す請求項6に記載の磁気抵抗素子。

8. 前記高抵抗層の少なくとも一部は、前記金属元素Mと前記元素 $R_{CP}$ とを含む膜を形成したのち、前記膜の表面を前記元素 $L_{ONC}$ と反応させることによって形成される請求項1に記載の磁気抵抗素子。

9. 前記第1の磁性層が負、前記第2の磁性層が正となるように電流を流す請求項8に記載の磁気抵抗素子。

10. 磁気抵抗素子の製造方法であって、

(a) 基板上に配置された第1の磁性層と、前記第1の磁性層上に配置され酸素、窒素および炭素から選ばれる少なくとも1つの元素 $L_{ONC}$ を含む高抵抗層とを形成し、

10 (b) 前記高抵抗層上に第2の磁性層を形成することを含み、  
前記第1の磁性層は、Fe、NiおよびCoから選ばれる少なくとも1つの金属元素Mと前記金属元素Mとは異なる元素 $R_{CP}$ とを含み、  
前記元素 $R_{CP}$ は、前記金属元素Mと比較して前記元素 $L_{ONC}$ とエネルギー的に結合しやすい元素であることを特徴とする磁気抵抗素子の製造方法。

11. 前記(a)の工程は、

(a-1) 前記基板上に前記金属元素Mを含む磁性層を形成し、

(a-2) 前記磁性層上に、前記元素 $R_{CP}$ を含む層Bを形成したのち、前記層Bの表面側の一部を前記元素 $L_{ONC}$ と反応させて前記高抵抗層を形成することを含み、

20 前記(a-2)の工程ののちであって前記(b)の工程の前または後に、前記基板を50℃以上350℃以下の温度で熱処理することによって、前記層B中の未反応の前記元素 $R_{CP}$ と前記磁性層の前記金属元素Mとを相互に拡散させ、前記高抵抗層側になるほど前記元素 $R_{CP}$ を高濃度に含む前記第1の磁性層を形成する工程をさらに含む請求項10に記載の磁気抵抗素子の製造方法。

1 2. 前記 (a) の工程は、

(a-1) 前記基板上に前記第 1 の磁性層を形成し、

(a-2) 前記第 1 の磁性層上に厚さが 0.1 nm ~ 2 nm であり前記元素  $R_{CP}$  を含む層 C を形成したのち、前記層 C を前記元素  $L_{ONC}$  と  
5 反応させることによって前記高抵抗層を形成することを含む請求項 10 に記載の磁気抵抗素子の製造方法。

1 3. 前記 (a-2) の工程において、前記層 C 中の前記元素  $R_{CP}$  を前記第 1 の磁性層に拡散させ、前記第 1 の磁性層内において前記高抵抗層側になるほど前記元素  $R_{CP}$  が高濃度になるようにする請求項 1 2  
10 に記載の磁気抵抗素子の製造方法。

1 4. 前記 (a) の工程は、

(a-1) 前記基板上に前記第 1 の磁性層を形成し、

(a-2) 前記元素  $L_{ONC}$  を含むガス雰囲気下で前記元素  $R_{CP}$  を前記前記第 1 の磁性層上に堆積させることによって前記高抵抗層を形成す  
15 ることを含む請求項 10 に記載の磁気抵抗素子の製造方法。

1 5. 前記 (a-2) の工程において、前記元素  $R_{CP}$  を前記第 1 の磁性層に拡散させ、前記第 1 の磁性層内において前記高抵抗層側になるほど前記元素  $R_{CP}$  が高濃度になるようにする請求項 1 4 に記載の磁気抵抗素子の製造方法。

20 1 6. 前記 (a) の工程は、

(a-1) 前記基板上に、前記金属元素 M と前記元素  $R_{CP}$  とを含む磁性層を形成し、

(a-2) 前記磁性層の表面を前記元素  $L_{ONC}$  と反応させることによって、前記第 1 の磁性層と前記高抵抗層とを形成することを含む請求項  
25 10 に記載の磁気抵抗素子の製造方法。

1 7. 前記 (a-2) の工程において、前記元素  $R_{CP}$  を前記第 1 の



磁性層に拡散させ、前記第 1 の磁性層内において前記高抵抗層側になるほど前記元素  $R_{CP}$  が高濃度になるようにする請求項 16 に記載の磁気抵抗素子の製造方法。

18. 前記 (a-2) の工程において、前記磁性層の表面を前記元素  $L_{ONC}$  と反応させる際に、前記磁性層の表面を 50℃以上 800℃以下の温度に加熱する請求項 17 に記載の磁気抵抗素子の製造方法。

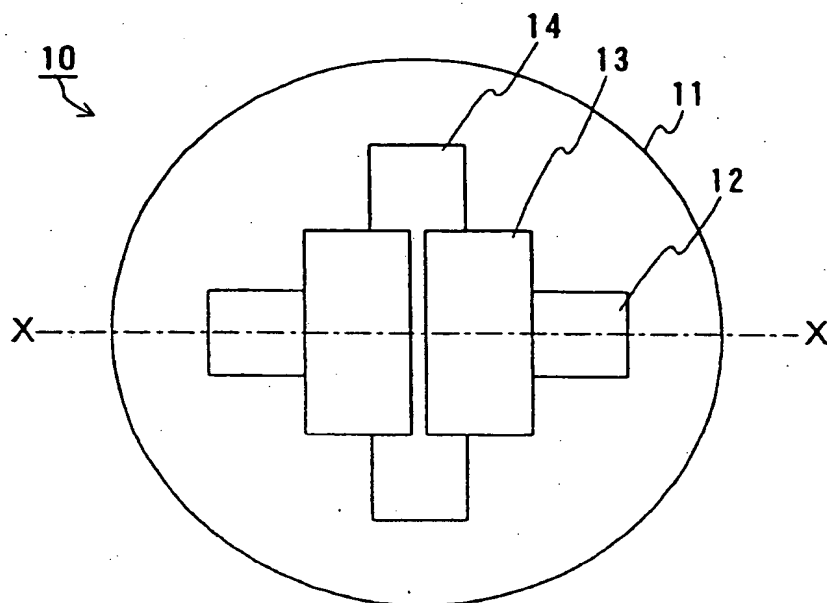
19. 前記 (a) の工程において、

- 前記第 1 の磁性層は、前記元素  $R_{CP}$  が前記高抵抗層側で高濃度になるように蒸着法またはスパッタリング法によって形成される請求項 10 に記載の磁気抵抗素子の製造方法。

20. 磁気抵抗素子を含む磁気部品であって、

前記磁気抵抗素子は、請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の磁気抵抗素子を 200℃以上の温度で熱処理した素子である磁気部品。

(a)



(b)

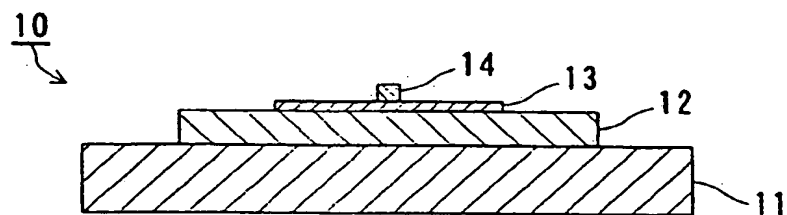
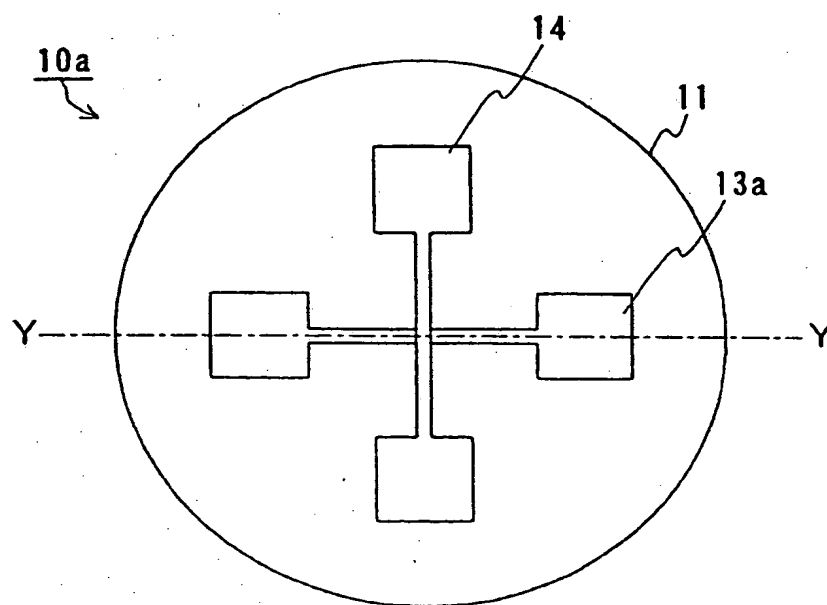


Fig. 1

(a)



(b)

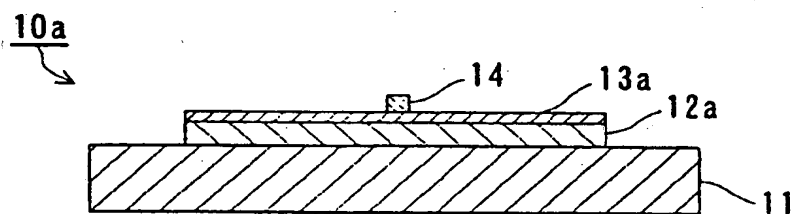


Fig. 2

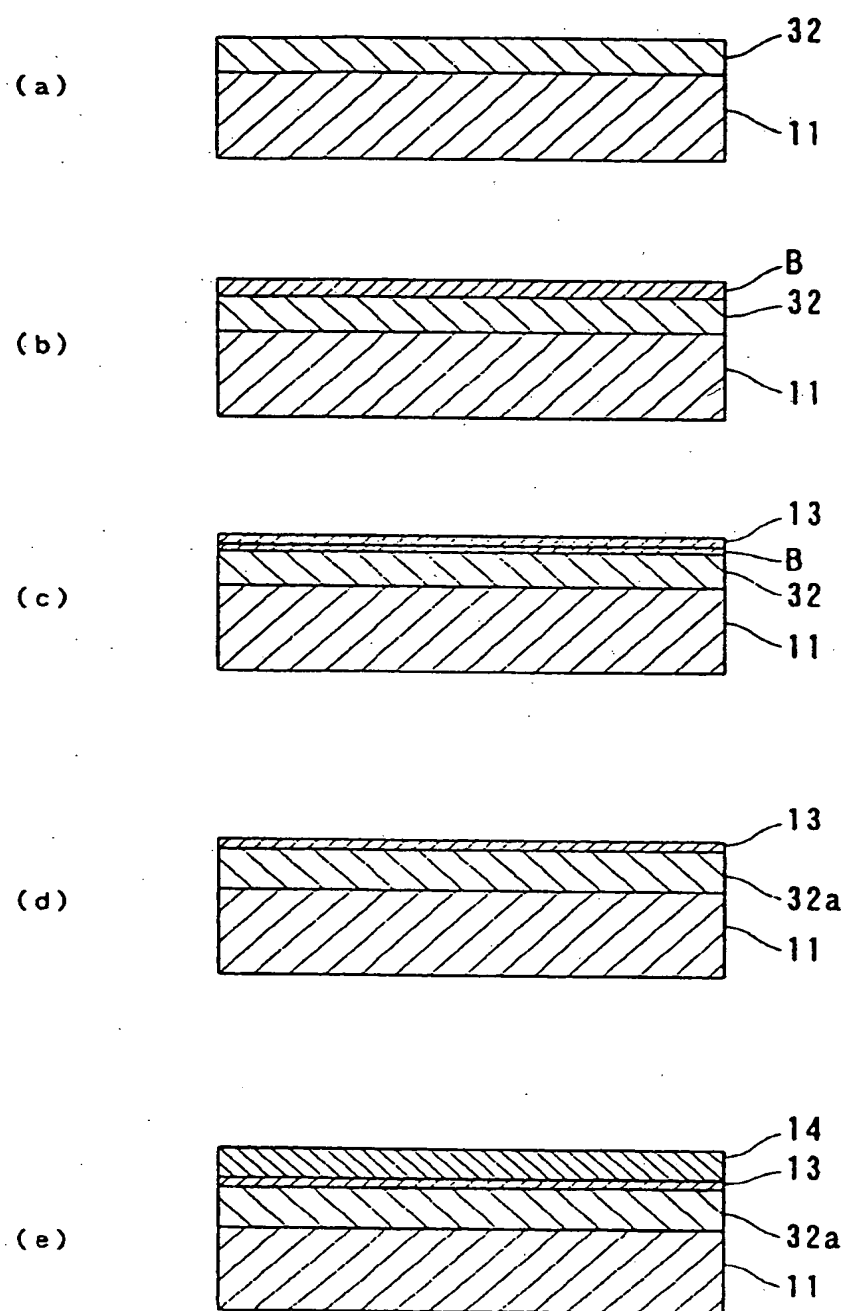


Fig. 3

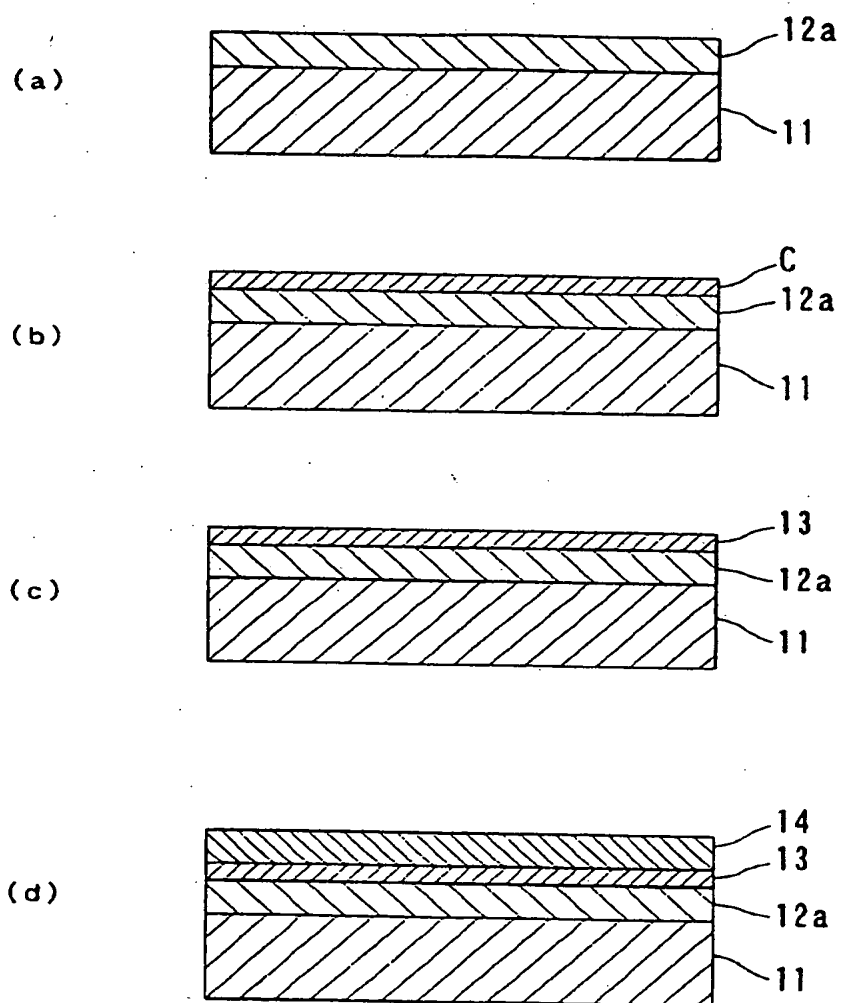


Fig. 4

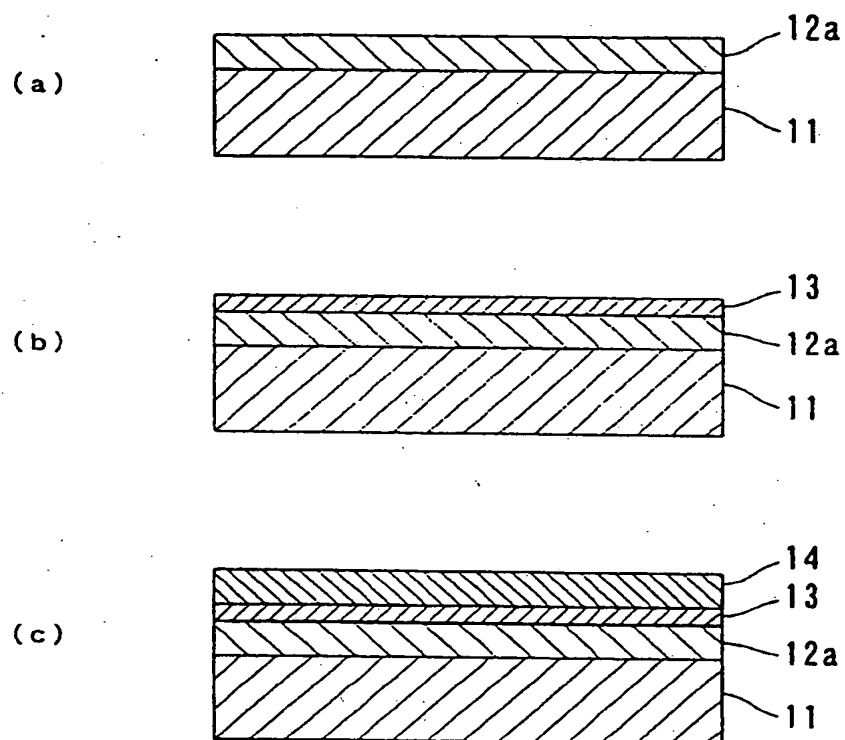


Fig. 5

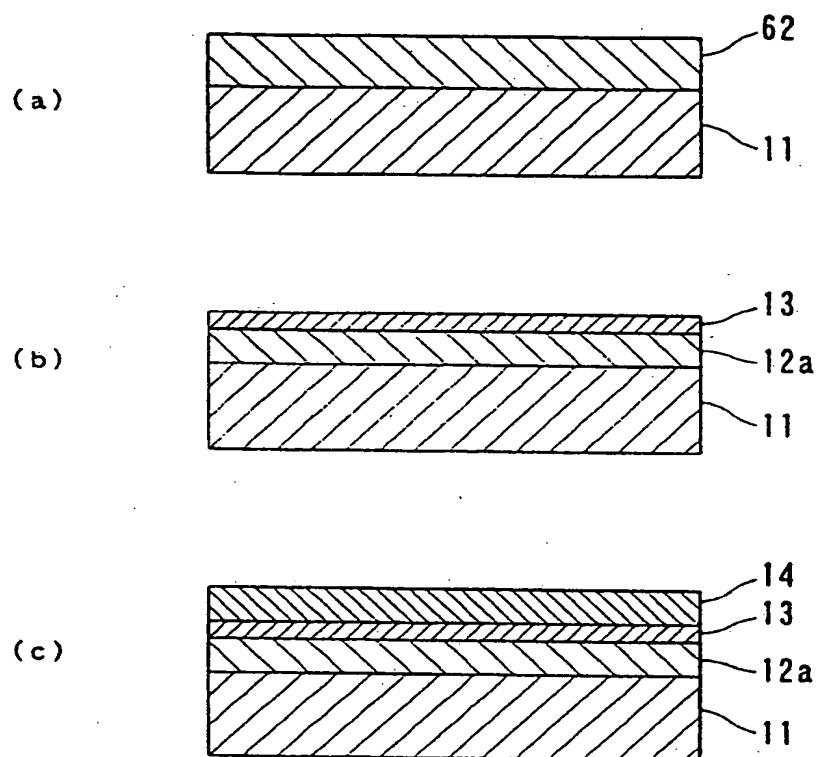
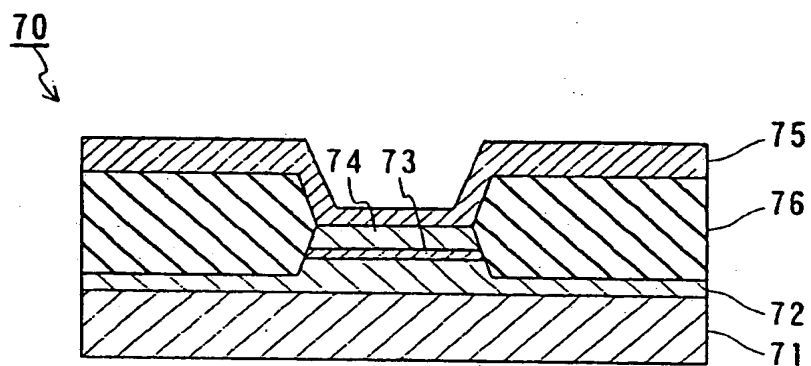


Fig. 6

(a)



(b)

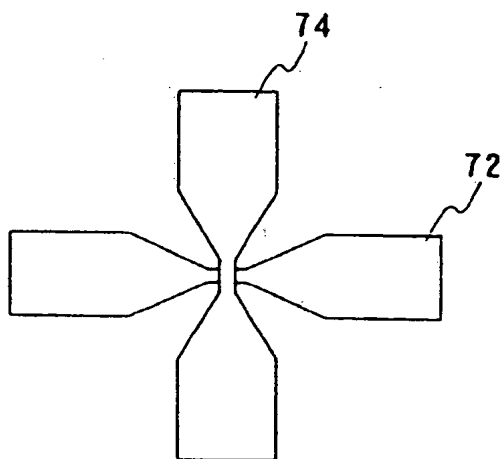


Fig. 7



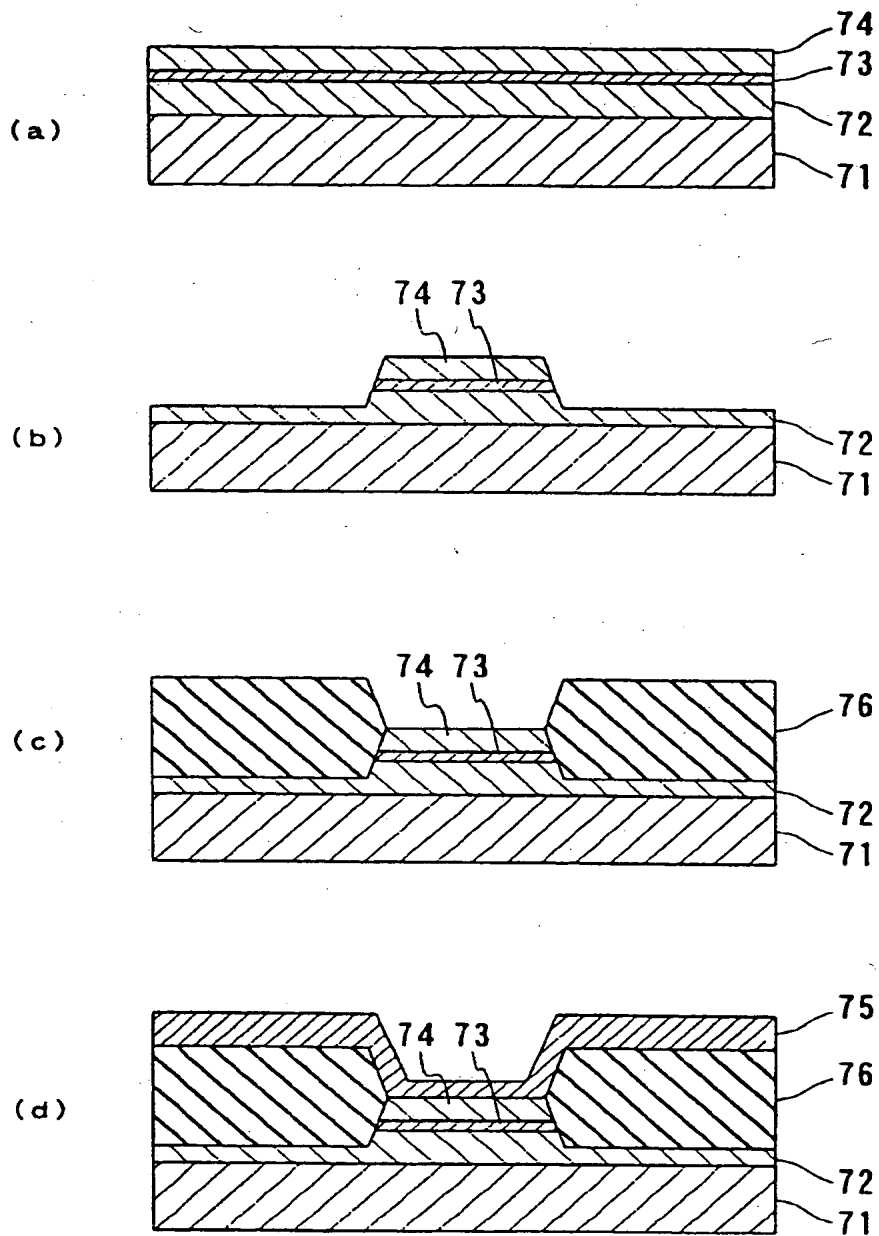


Fig. 8

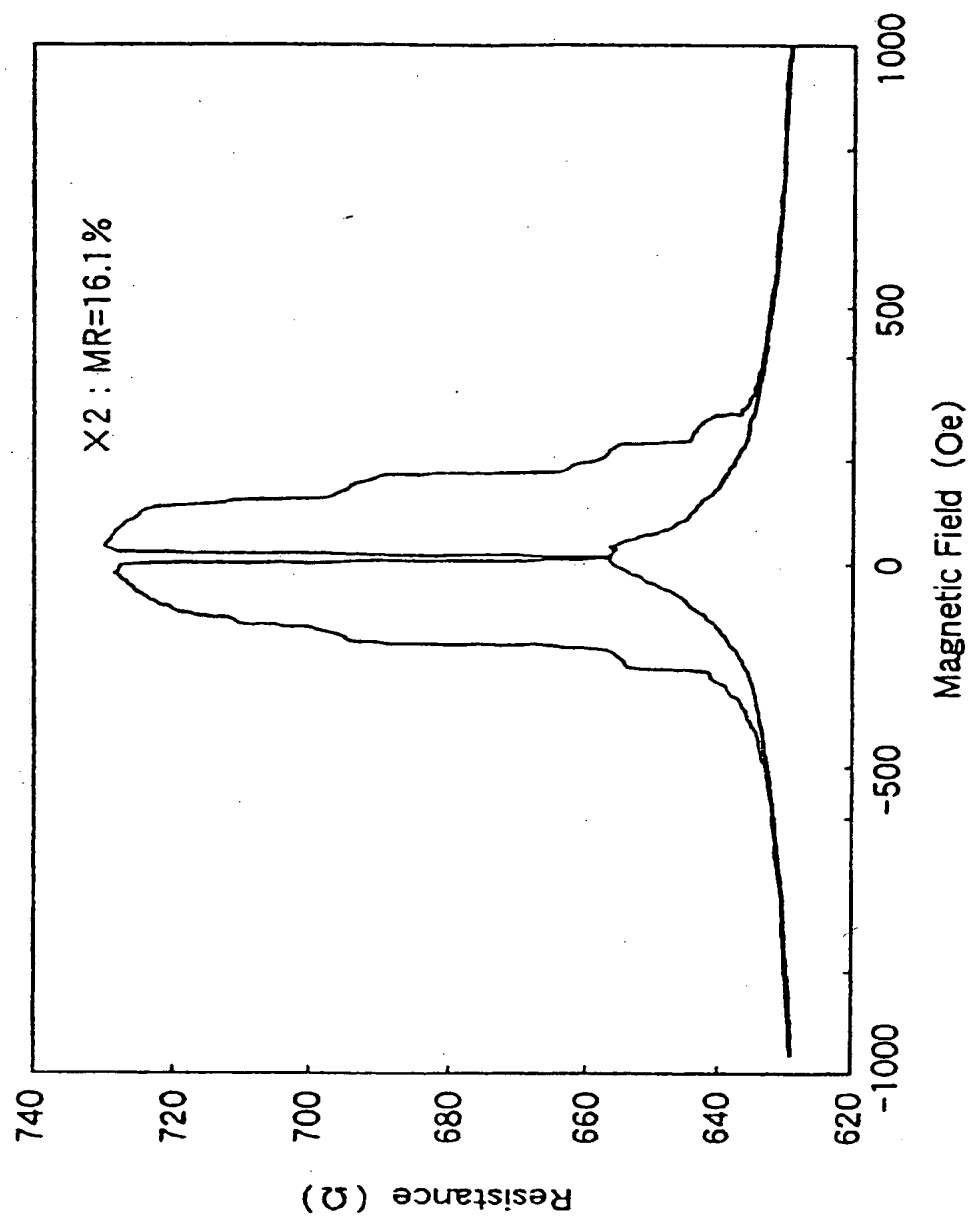


Fig. 9

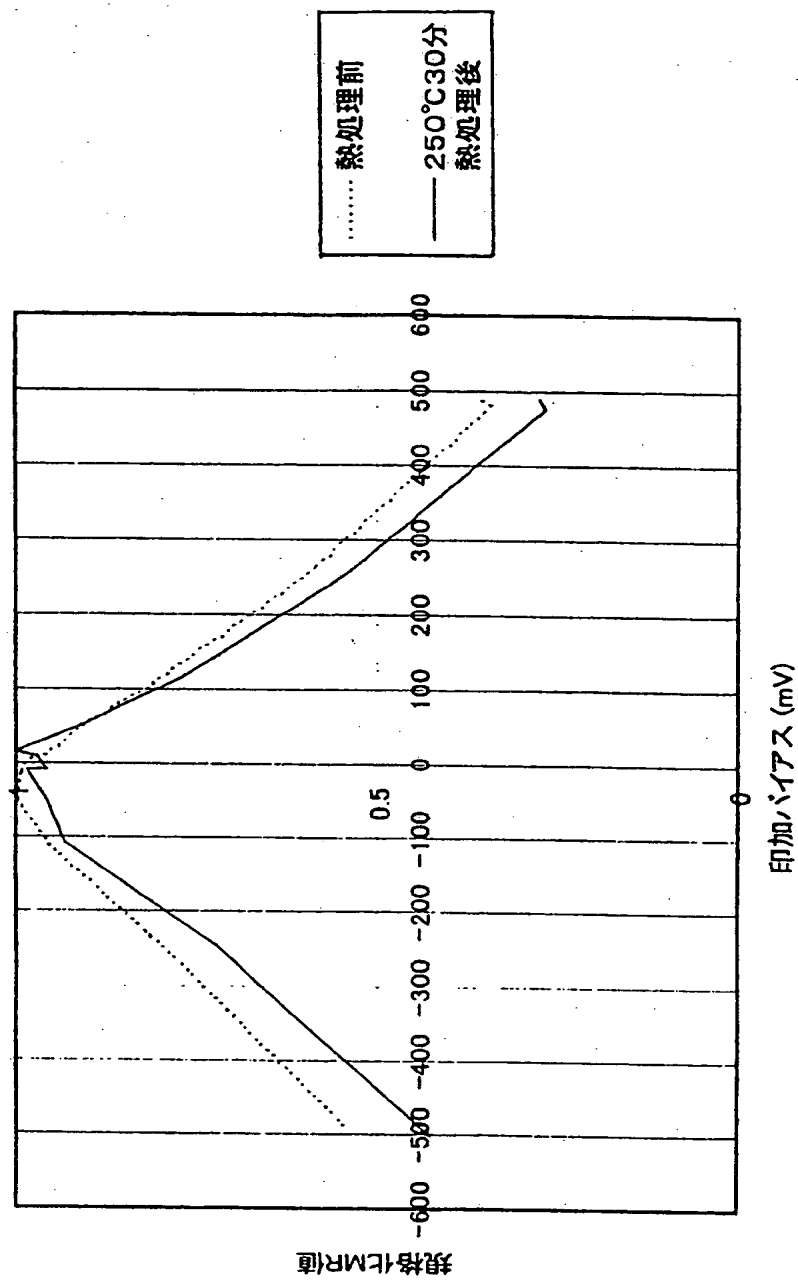


Fig. 10

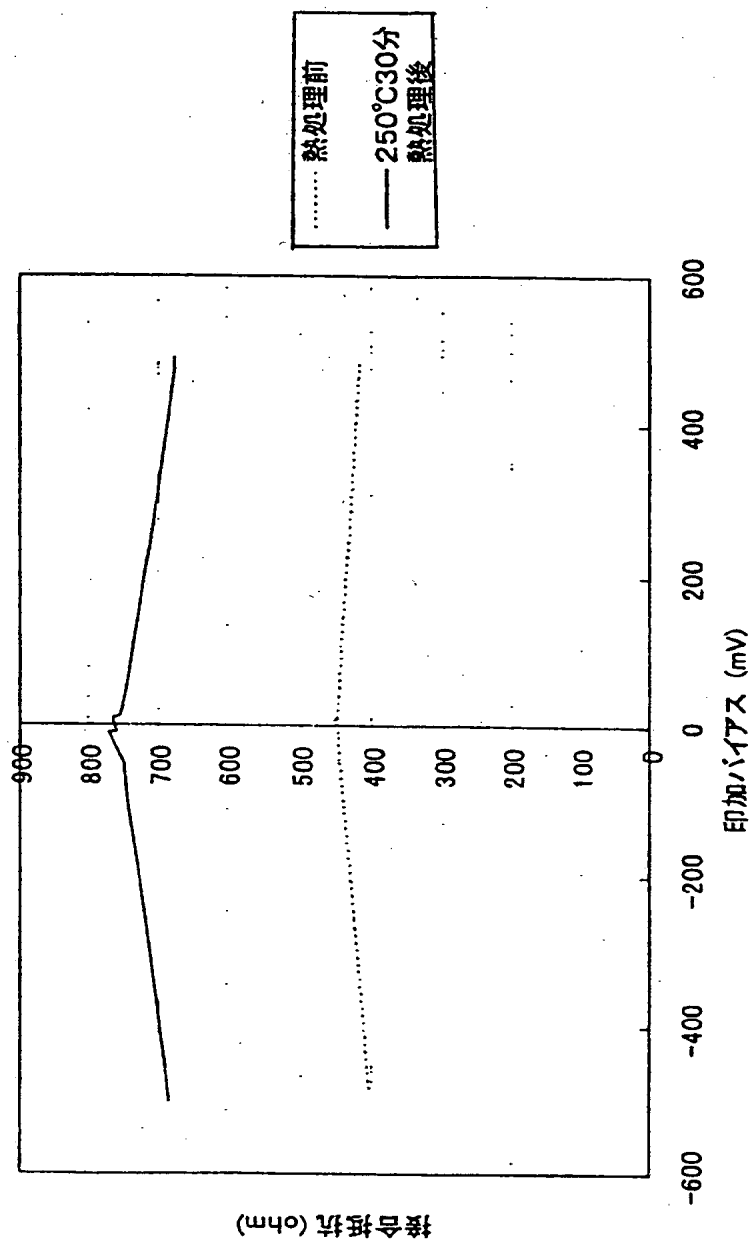


Fig. 11

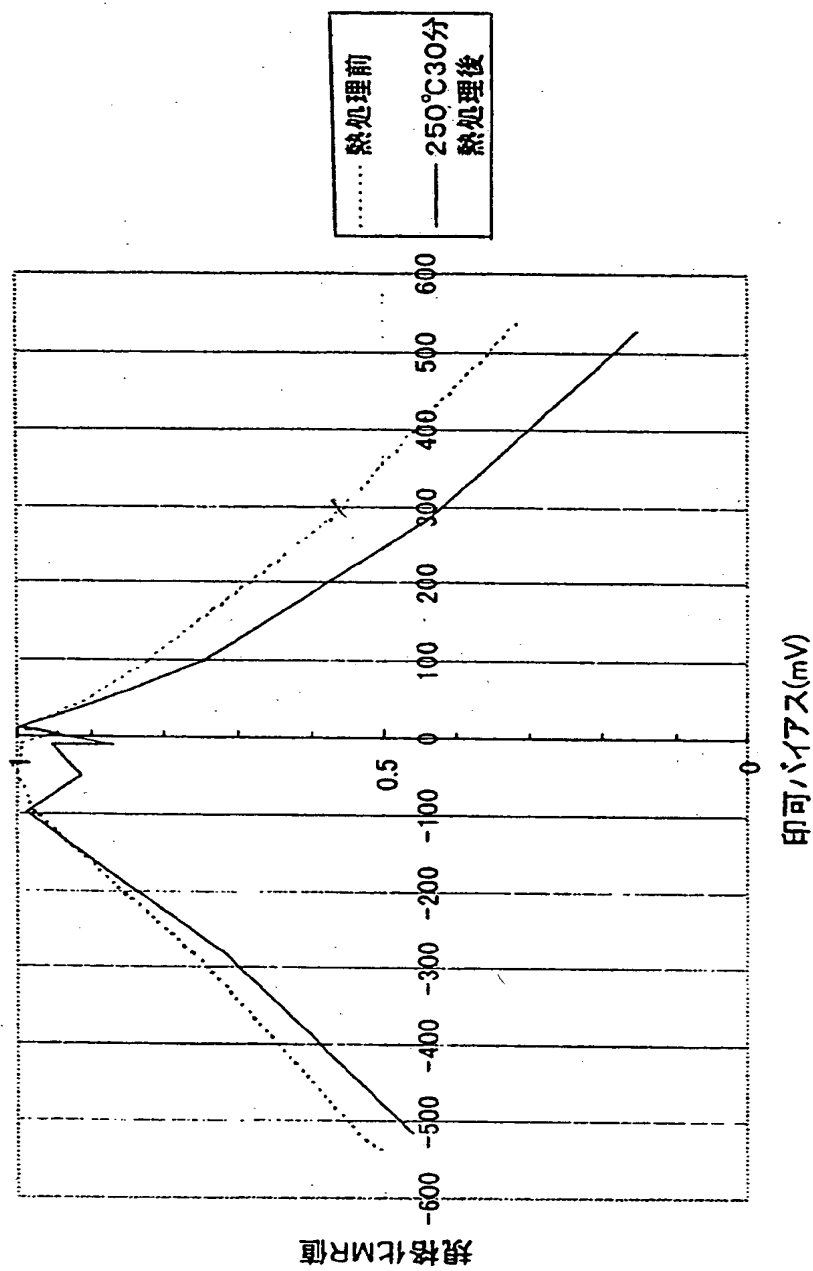


Fig. 12

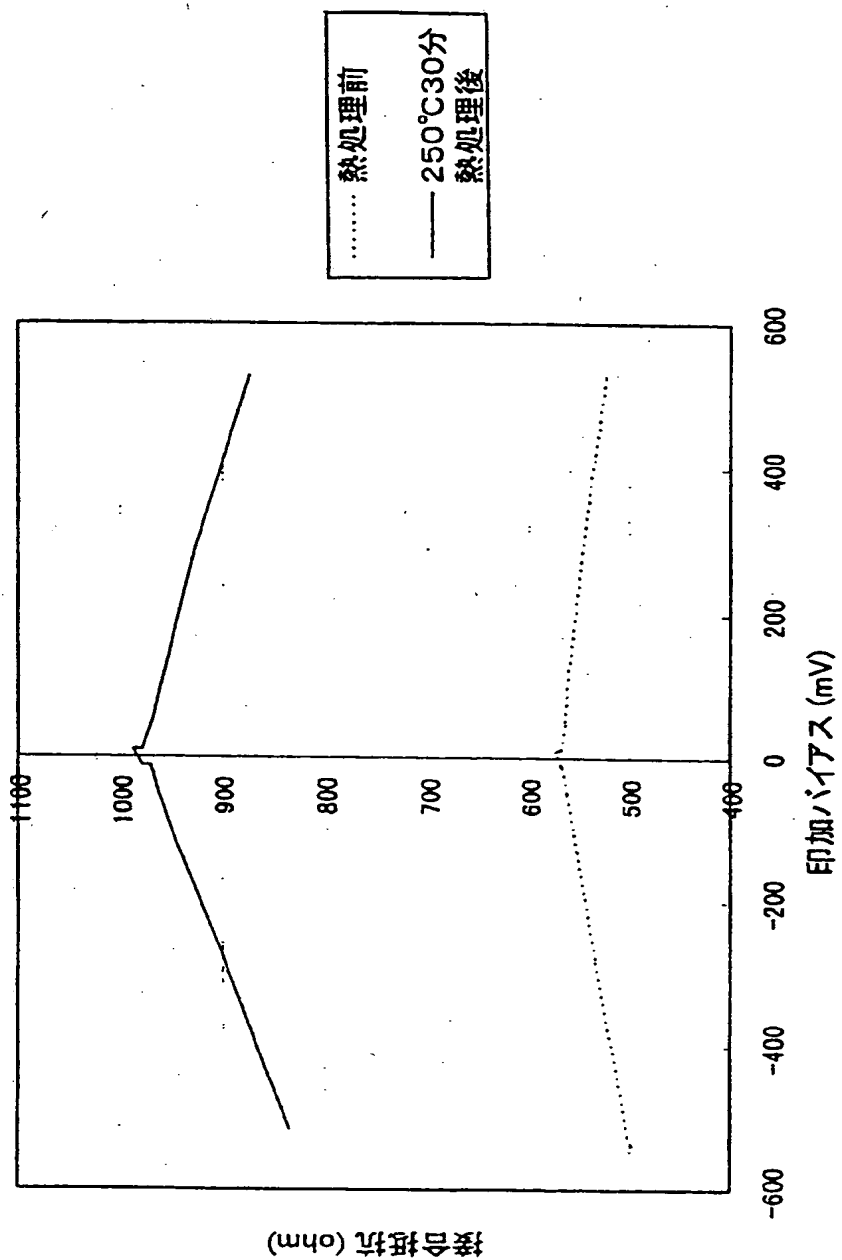


Fig. 13

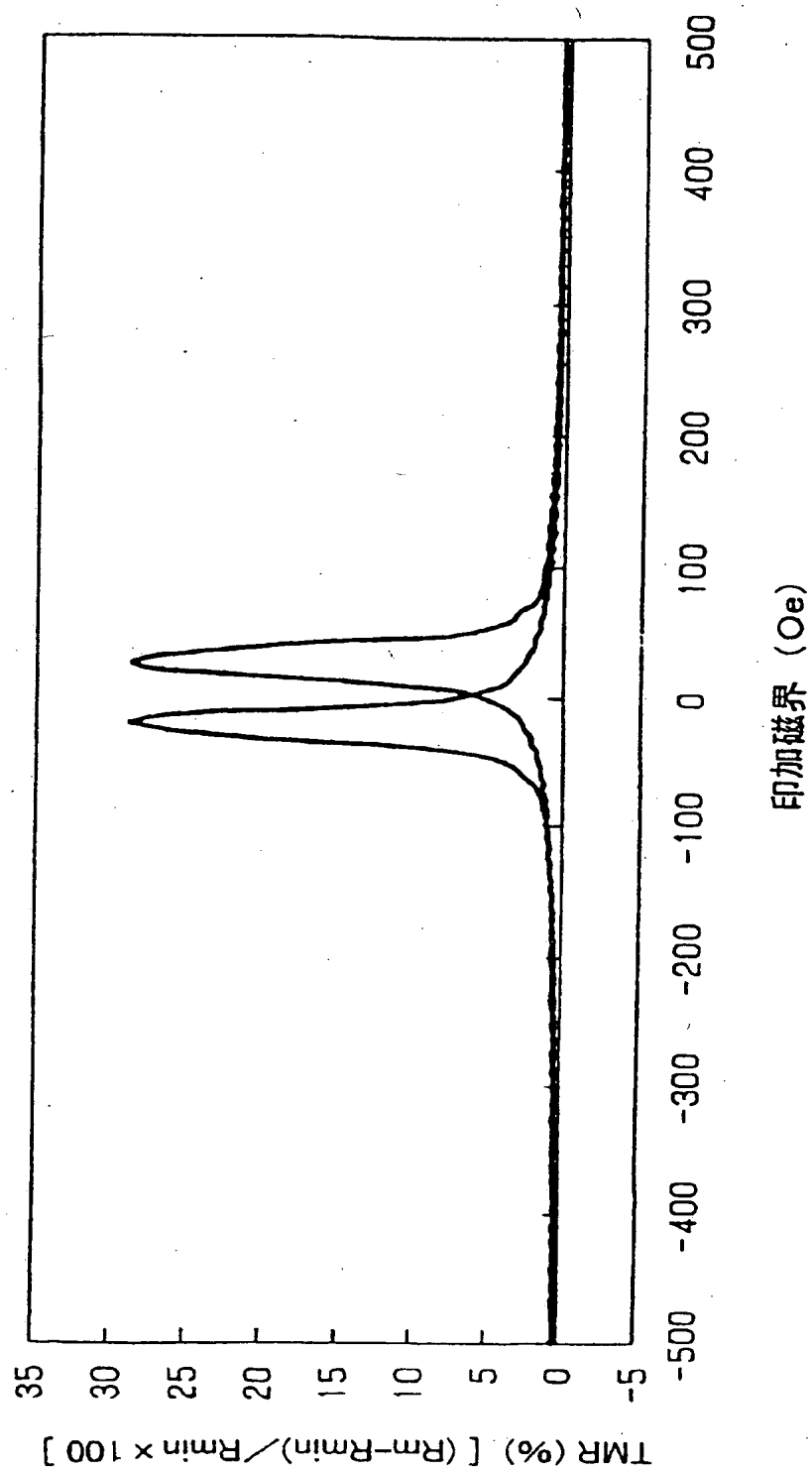


Fig. 14

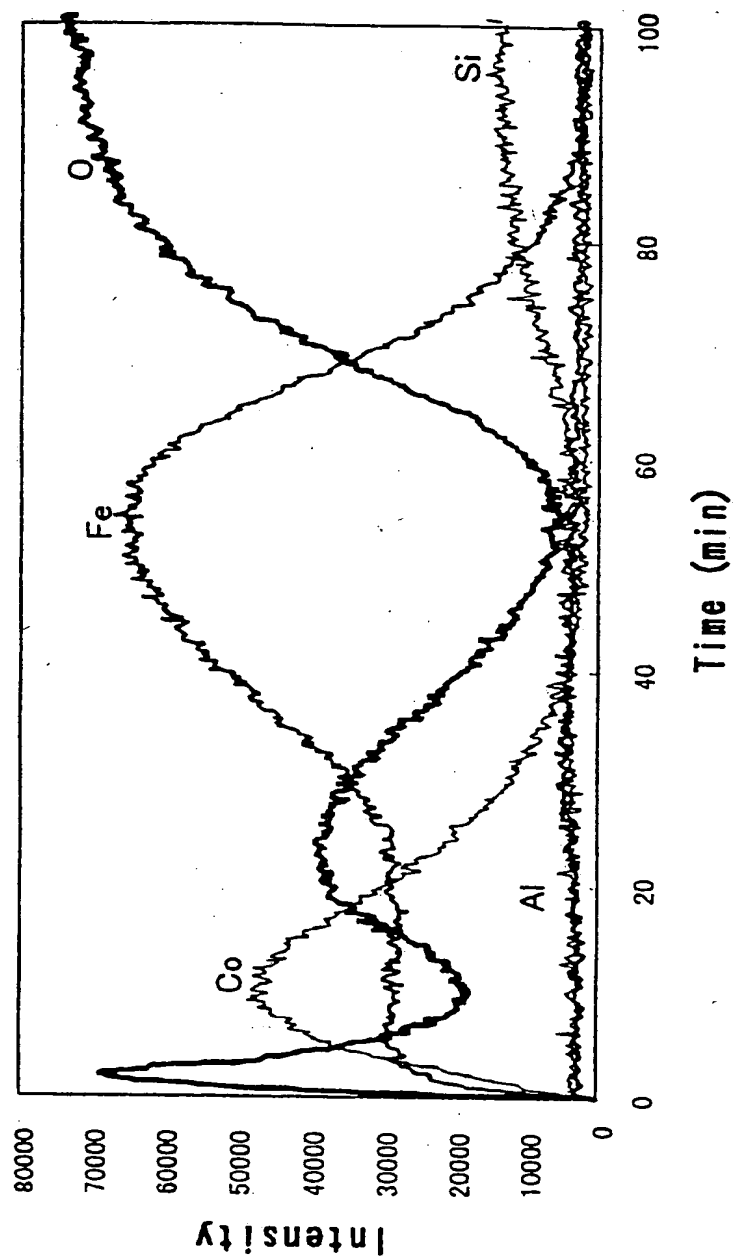


Fig. 15



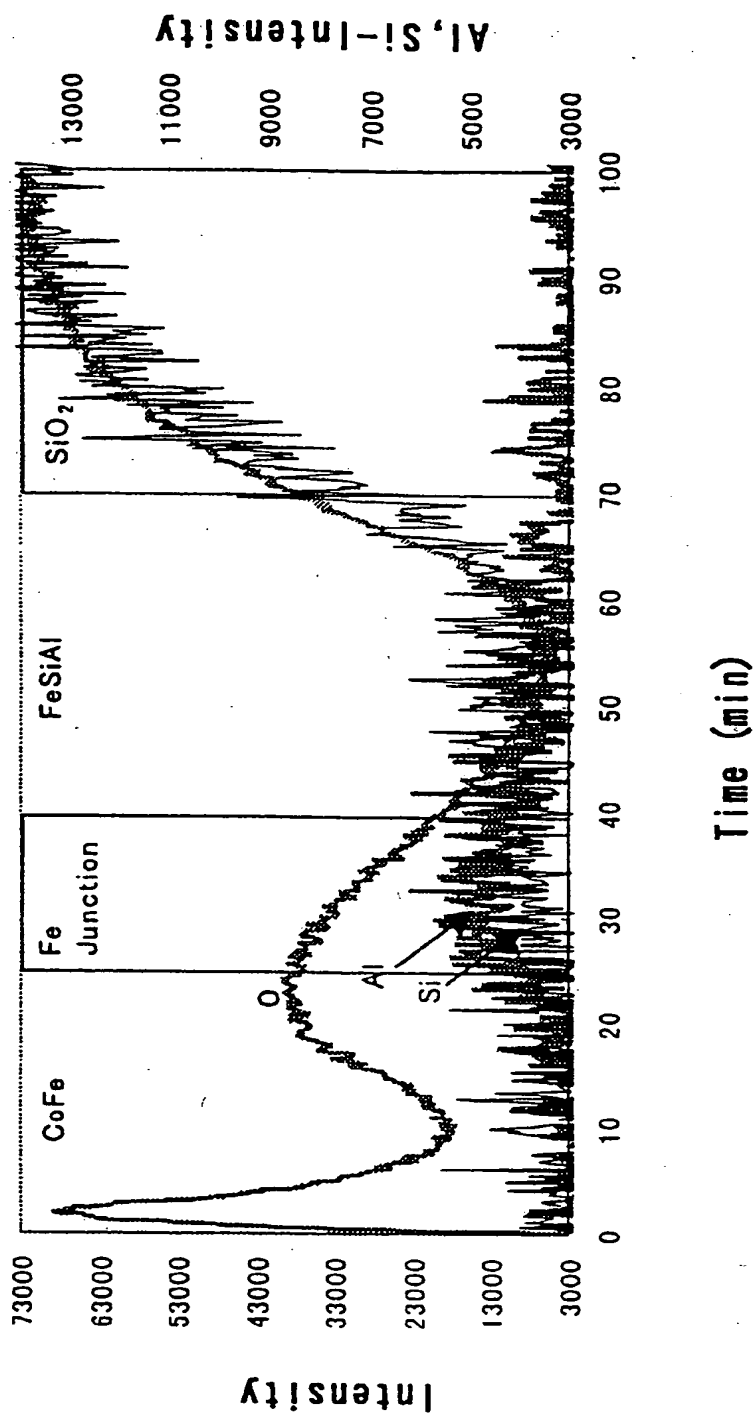


Fig. 16

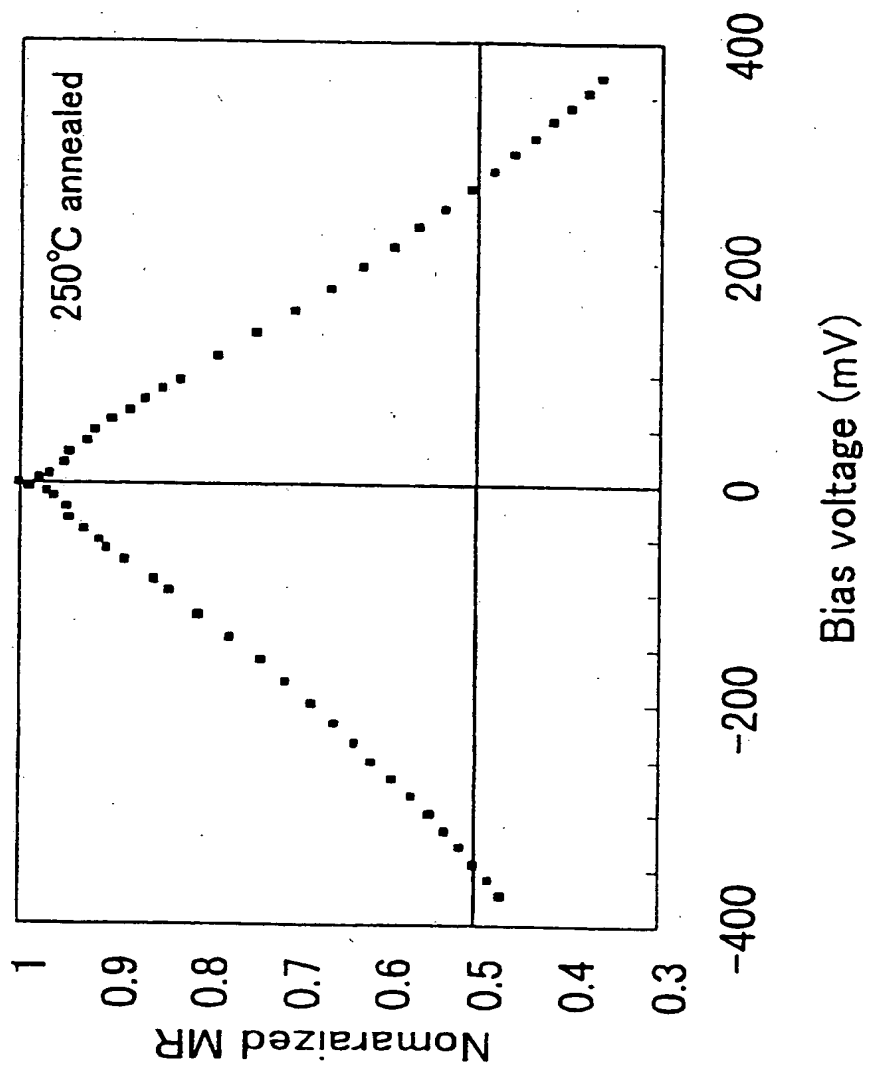


Fig. 17

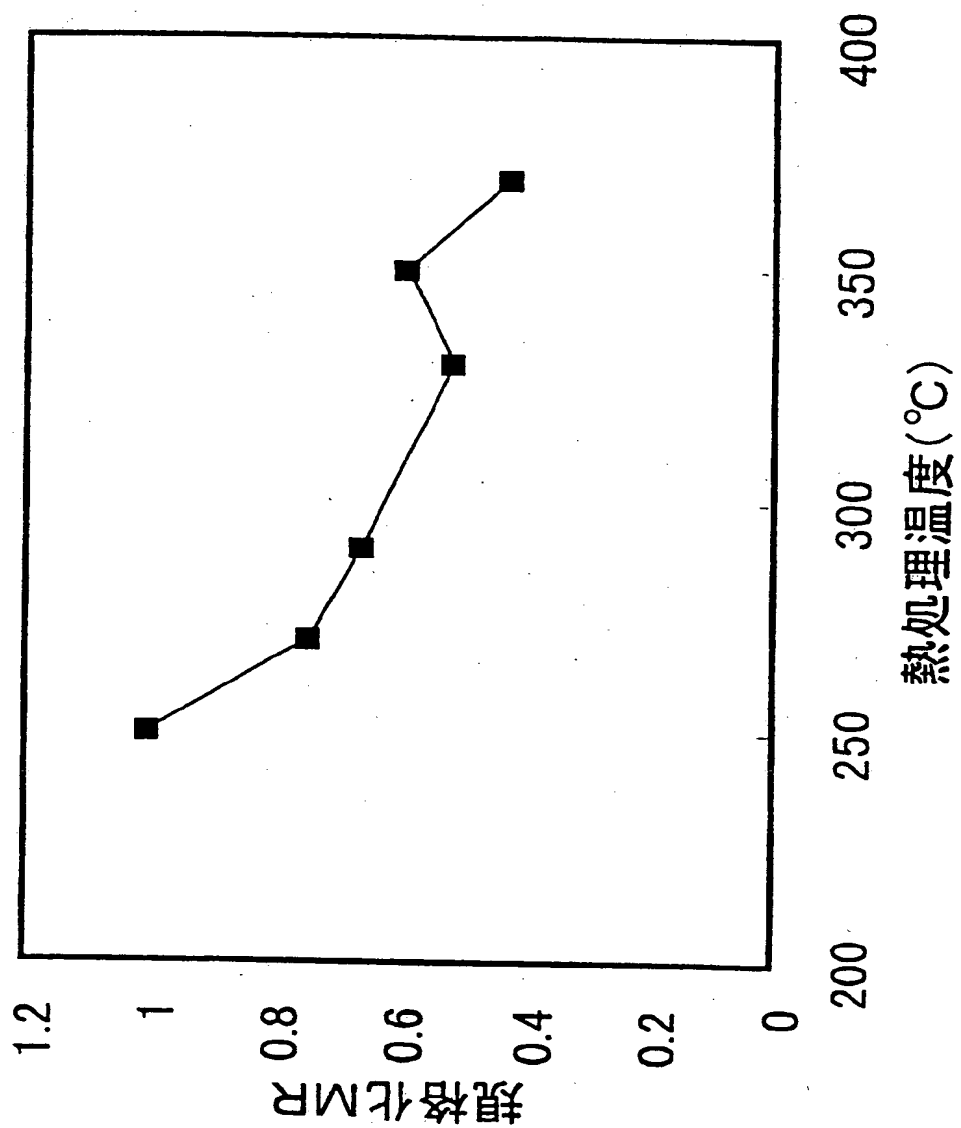


Fig. 18

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03452

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> H01L43/08, G11C11/15

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L43/08, G11C11/15

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP, 11-177161, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 02 July, 1999 (02.07.99), implementation example 5; Fig. 3(b)	1-3, 5-7, 10, 19
P, A	implementation example 5; Fig. 3(b) (Family: none)	4, 8, 9, 11-18, 20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
05 September, 2000 (05.09.00)

Date of mailing of the international search report  
19 September, 2000 (19.09.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/03452

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl. H01L43/08, G11C11/15

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl. H01L43/08, G11C11/15

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	JP, 11-177161, A (松下電器産業株式会社) 2. 7月. 1999 (02. 07. 99) 実施例5, 図3 (b)	1-3, 5-7, 10, 19
P, A	実施例5, 図3 (b)  (ファミリーなし)	4, 8, 9, 11-18, 20

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
05. 09. 00

国際調査報告の発送日  
19.09.00

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
市川 篤



4 L 9544

電話番号 03-3581-1101 内線 6718